

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. April 2008 (10.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/040786 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08F 290/06* (2006.01) *C08F 222/12* (2006.01)  
*C08F 220/18* (2006.01) *A01N 25/10* (2006.01)  
*C08F 220/20* (2006.01) *A61K 47/32* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/060553

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Oktober 2007 (04.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06121851.7 5. Oktober 2006 (05.10.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOLTZENBURG, Sebastian** [DE/DE]; Pommernstr. 7, 67125 Dannstadt (DE). **DOMBO, Peter** [DE/DE]; Schnitterweg 14, 65207 Wiesbaden (DE). **OETTER, Günter** [DE/DE]; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal (DE). **BRATZ, Matthias** [DE/DE]; Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMB POLYMERS AND USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF ACTIVE OR EFFECTIVE INGREDIENT FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: KAMMPOLYMERE UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON WIRK- ODER EFFEKT-STOFFFORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to new comb polymers, to a method for the production thereof, and to the use thereof for stabilizing water-insoluble or hardly soluble active or effective ingredients in an aqueous phase. The invention further relates to the use of the comb polymers in the production of active ingredient formulations or active ingredient preparations of water-insoluble active or effective ingredients, especially for agents for plant protection. The comb polymers can be obtained by copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers M, wherein the monomers M comprise: a) at least one monoethylenically unsaturated monomer Ma, selected from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids having C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols and the diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids having C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols; and b) at least one monoethylenically unsaturated monomer Mb, selected from the esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and the monoesters and diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids having poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols, and wherein the total sum of the monomers Ma and Mb amounts at least to 60 wt.% of the monomers M constituting the comb polymer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kammpolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Stabilisierung von in Wasser nicht oder schlecht löslichen Wirk- oder Effektstoffen in einer wässrigen Phase. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen oder Wirkstoffaufbereitungen von in Wasser nicht löslichen Wirk- oder Effektstoffen, insbesondere von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz. Die Kammpolymere sind durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M erhältlich, wobei die Monomere M: a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Ma, ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen; und b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Mb, ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen; umfassen und wobei die Gesamtmenge der Monomere Ma und Mb wenigstens 60 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.

WO 2008/040786 A1



**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Kammpolymere und ihre Verwendung zur Herstellung von Wirk- oder Effektstoffformulierungen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Kammpolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung zur Stabilisierung von in Wasser nicht oder schlecht löslichen Wirk- oder Effektstoffen in einer wässrigen Phase. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen oder Wirkstoffaufbereitungen von in Wasser nicht löslichen Wirk- oder Effektstoffen, insbesondere von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz.

15 Wirkstoffe, d. h. Substanzen, die auch in geringer Konzentration bereits eine physiologische Wirkung entfalten können, werden häufig in Form wässriger Wirkstoffaufbereitungen angewendet. So werden beispielsweise im Pflanzenschutz die zur Schädlingsbekämpfung eingesetzten Wirkstoffe, d. h. Pflanzenschutzwirkstoffe wie Insektizide, Akarizide, Nematizide, Fungizide und Herbizide, aber auch Wachstumsregulatoren, häufig als Konzentrate, z. B. als wässrige Konzentrate wie Suspensionen oder Emulsionen, aber auch als feste Konzentrate wie Pulver, Stäube oder Granulate, formuliert und vertrieben. Diese Formulierungen werden in der Regel vor ihrer Anwendung durch Zugabe einer großen Menge Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt (so genannte „Spritzbrühe“). Auch für pharmazeutisch und kosmetisch aktive Substanzen sowie für Nahrungsmittelzusätze, z. B. Vitamine, Provitamine etc., haben sich Formulierungen bewährt, die eine Stabilisierung oder Solubilisierung des Wirkstoffs in einem wässrigen Medium, beispielsweise in einem flüssigen Nahrungsmittel oder in einer Infusionslösung, aber auch in Körperflüssigkeiten, ermöglichen. Auch für Effektstoffe, d. h. niedermolekulare Verbindungen, die bereits bei einer geringen Aufwandmenge eine definierte technische Wirkung entfalten, z. B. Farbstoffe und UV-Stabilisatoren, werden oftmals Formulierungen benötigt, die eine effiziente Stabilisierung oder Solubilisierung des Effektstoff in einem wässrigen Medium ermöglichen.

Ein prinzipielles Problem stellt die in der Regel geringe Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe bzw. Effektstoffe dar, die häufig weniger als 10 g/l bei 23 °C/1013 mbar beträgt. Wässrige Formulierungen derartiger Wirkstoffe und ebenso wässrige gebrauchsfertige Aufbereitungen sind daher heterogene Systeme, in denen der Wirkstoff als emulgierte bzw. dispergierte Phase in einer kontinuierlichen wässrigen Phase vorliegt. Zur Stabilisierung dieser an sich metastabilen Systeme werden üblicherweise Emulgatoren oder Dispergierhilfsmittel eingesetzt. Deren stabilisierende Wirkung ist jedoch häufig nicht zufriedenstellend, so dass eine Abscheidung des Wirkstoffs, beispielsweise ein Auf-

35

rahmen oder ein Sedimentieren des Wirkstoffs auftreten kann, insbesondere wenn die wässrige Formulierung längere Zeit bei erhöhter Temperatur und/oder bei stark wechselnden Temperaturen oder in der Nähe des Gefrierpunkts gelagert wird. Dieses Problem ist insbesondere dann ausgeprägt, wenn der Wirkstoff zur Kristallisation neigt.

- 5 Häufig kommt es auch zur Abscheidung von festen Wirkstoffpartikeln, wenn eine Formulierung, welche den Wirkstoff in konzentrierter Form enthält, mit Wasser verdünnt wird.

- 10 Häufig werden organische Lösungsmittel zur Herstellung von Formulierungen von in Wasser nicht löslichen Wirkstoffen eingesetzt. So verwendet man häufig mit Wasser mischbare Lösungsmittel als Löslichkeitsvermittler, d. h. zur Erhöhung der Löslichkeit des Wirk- bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel wiederum dienen dazu, einen bei Anwendungstemperatur festen Wirkstoff in eine flüssige Phase zu überführen, die man dann leichter emulgieren kann. Im Unterschied zu Suspensionen des festen Wirkstoffs ist in den Emulsionen der Wirkstoff in den Lösungsmitteltröpfchen molekular gelöst und ist daher bei Applikation besser verfügbar und häufig wirksamer. Der Einsatz größerer Mengen organischer Lösungsmittel ist jedoch auf Grund der bekannten VOC-Problematik aus arbeitshygienischen Gründen, Umweltaspekten und teilweise auch aus toxikologischen Gründen nicht wünschenswert.
- 20

- Ein weiterer Nachteil konventioneller wässriger Wirkstoffformulierungen ist die vergleichsweise große Teilchengröße der in der wässrigen Phase suspendierten bzw. emulgierten Wirkstoffpartikel bzw. Wirkstofftröpfchen, die in der Regel mehrere  $\mu\text{m}$  beträgt. Wünschenswert sind wässrige Formulierungen, in denen der Wirkstoff in möglichst fein verteilter Form vorliegt oder beim Verdünnen mit Wasser in eine fein verteilte Form überführt wird, um einerseits eine gleichmäßige Verteilung in der Formulierung und damit eine bessere Handhabbarkeit und Dosierbarkeit zu gewährleisten und gleichzeitig, um die Bioverfügbarkeit des in der Formulierung bzw. in der gebrauchsfertigen Zusammensetzung enthaltenen Wirkstoffs zu erhöhen. Erstrebenswert sind dabei Formulierungen, die beim Verdünnen mit Wasser eine Wirkstoffaufbereitung liefern, in denen die den Wirkstoff enthaltende Phase mittlere Teilchengrößen unterhalb 500 nm und insbesondere unterhalb 300 nm aufweist.
- 25
- 30

- 35 Verschiedentlich wurde die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren zur Solubilisierung bzw. Stabilisierung von in Wasser unlöslichen Wirkstoffen in einem wässrigen Vehikel vorgeschlagen (siehe z .B. WO2005/121201 und dort zitierte Literatur). Der Begriff „Solubilisierung“ bezeichnet eine unter Verwendung von löslichkeitsvermittelnden Substanzen (Hilfsstoffen) erreichte stabile gleichmäßige Verteilung des was-

serunlöslichen Wirk- bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase wobei die Partikel der dispersen Wirkstoffphase häufig so klein sind, dass sie sichtbares Licht kaum streuen und die Mischung daher mehr oder weniger transparent erscheint. Die amphiphilen Blockcopolymere weisen dabei in der Regel wenigstens einen hydrophilen Polymerblock und wenigstens einen hydrophoben Polymerblock auf. Die Herstellung der in  
5 WO 2005/121201 beschriebenen Blockcopolymere ist vergleichsweise aufwändig.

Die US 4,847,410 und US 4,959,156 beschreiben die Herstellung von Copolymeren aus Allylalkoholalkoxylaten und (Meth)acrylsäure und schlagen deren Einsatz als  
10 Dispergiermittel vor.

Die WO 03/043420 beschreibt die Verwendung von Copolymeren als Adjuvantien bei der Behandlung von Pflanzen. Die Copolymere bestehen aus Olefinen und/oder Vinyl-ethern, sowie aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Dicarbonsäurederivaten und weiteren Comonomeren.  
15

Die DE 10338437 beschreibt Formulierungen von Agrowirkstoffen mit Adjuvantien auf Basis von Blockcopolymeren, die durch Umsetzung von (a) modifizierten Polyolefinen oder Oligoolefinen mit einer von ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäure abgeleiteten  
20 Endgruppe mit (b) durch Homo- oder Co-Polymerisation von Oxiran- oder Aziridin-Derivaten erhaltenen Polymeren bereitgestellt werden.

Die WO 03/055944 beschreibt die Verwendung von Copolymeren auf Basis von Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS) als Kristallisationsinhibitor in wässrigen Suspensionskonzentraten für den Pflanzenschutz.  
25

Aus der EP 1681923 sind Wirkstoffformulierungen bekannt, die wenigstens einen Wirkstoff und wenigstens ein statistisches Copolymer enthalten, das durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Sulfonsäuren mit Estern oder Amiden der  
30 Acrylsäure oder der Methacrylsäure erhältlich ist.

Die WO 06/000592 beschreibt die Verwendung von Ethergruppen enthaltenden Polymeren als Lösungsvermittler zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, wobei die Polymere durch Copolymerisation mindestens eines hydrophoben Monomers und mindestens eines Allylalkoholalkoxylates erhältlich sind.  
35

Die im Stand der Technik beschriebenen Polymere sind jedoch häufig bezüglich ihrer Solubilisierungseigenschaft für in Wasser schlecht lösliche oder unlösliche Wirkstoffe nicht zufriedenstellend oder ihre Herstellung ist aufwändig.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Substanzen bereitzustellen, die eine effektive Solubilisierung von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Wirkstoffen in einem wässrigen Medium ermöglichen. Diese Substanzen sollten zur Herstellung von Formulierungen geeignet sein, die eine wirksame Stabilisierung des Wirkstoffs in der wässrigen Phase erlauben. Diese Substanzen sollten insbesondere auch geeignet sein, Wirkstoffzusammensetzungen von in Wasser unlöslichen Wirkstoffen bereitzustellen, die keinen oder nur einen sehr geringen Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen aufweisen. Weiterhin ist eine hohe Stabilität der unter Verwendung dieser Substanzen hergestellten Wirkstoffformulierungen im Hinblick auf Entmischungsvorgänge bei langer Lagerung, bei Zusatz von Elektrolyt und beim Verdünnen mit Wasser wünschenswert. Außerdem sollten die Substanzen leicht herstellbar sein.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Kammpolymere gelöst, die durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M erhältlich sind, wobei die Monomere M:

- a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Ma, ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen; und
  - b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Mb, ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen;
- umfassen und wobei die Gesamtmenge der Monomere Ma und Mb wenigstens 60 Gew.-%, insbesondere wenigstens 70 Gew.-% und speziell wenigstens 80 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.

Die Erfindung betrifft somit die hier beschriebenen Kammpolymere sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, welches die radikalische Copolymerisation der Monomere M umfasst.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere sind in vorteilhafter Weise geeignet, Wirk- und Effektstoffe, die in Wasser schlecht löslich oder unlöslich sind, in wässriger Phase zu

stabilisieren und ermöglichen daher die Herstellung sowohl wässriger Formulierungen derartiger Wirk- und Effektstoffe, als auch die Herstellung nicht-wässriger Formulierungen, die beim Verdünnen mit Wasser zu einer äußerst feinen Verteilung des Wirkstoffs bzw. Effektstoffs in der wässrigen Phase führen. Durch die erfindungsgemäßen

- 5 Kammpolymere und deren Verwendung lassen sich für die jeweilige Anwendung technisch relevante Mengen an Wirk- bzw. Effektstoff stabil solubilisieren, ohne dass hierzu organische Lösungsmittel benötigt werden.

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der hier und im Folgenden beschriebenen Kammpolymere zur Stabilisierung von Wirkstoffen und/oder Effektstoffen, die in Wasser schlecht oder nicht löslich sind, in einem wässrigen Medium.

- 15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der hier beschriebenen Kammpolymere zur Herstellung von Formulierungen von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Wirk- und Effektstoffen.

- 20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Wirk- bzw. Effektstoffformulierungen, die wenigstens einen in Wasser schlecht- bzw. unlöslichen Wirkstoff und/oder Effektstoff und wenigstens ein Kammpolymer, wie hier und im Folgenden beschrieben, enthalten.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von erfindungsgemäßen Kammpolymeren zur Herstellung von wässrigen Aufbereitungen von Wirkstoffen und Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen.

- 30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung wässriger Wirkstoffaufbereitungen, umfassend das Vermischen bzw. Verdünnen einer erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung mit Wasser.

- 35 Die erfindungsgemäßen Wirk- bzw. Effektstoff-Formulierungen liefern beim Verdünnen mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit wässrige Aufbereitungen des Wirk- bzw. Effektstoffs, umfassend eine wässrige, kontinuierliche Phase und wenigstens eine Wirkstoff- bzw. Effektstoff-haltige Phase mit mittleren Teilchengrößen deutlich unterhalb 1 µm, typischerweise nicht mehr 500 nm, häufig nicht mehr als 400 nm, insbesondere nicht mehr als 300 nm, besonders bevorzugt nicht mehr als 250 nm, 200 nm oder 150 nm und speziell nicht mehr als 100 nm z. B. im Bereich von 5 bis 500 nm oder 5 bis 400 nm, häufig im Bereich von 10 bis 300 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 250 nm, insbesondere im Bereich von 20 bis 200 nm oder 20 bis 150 nm und beson-

ders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 nm. Je nach Art des Polymers und des Wirkstoffs bzw. Effektstoffs sowie abhängig von den Konzentrationsverhältnissen können die Aggregate auch so klein werden, dass sie nicht mehr in Form nachweisbarer, diskreter Partikel vorliegen (Teilchengröße < 20 nm, < 10 nm oder < 5 nm).

5

Die hier und im Folgenden angegebenen Teilchengrößen sind gewichtsmittlere Teilchengrößen, wie sie durch dynamische Lichtstreuung ermittelt werden können. Verfahren hierzu sind dem Fachmann geläufig, beispielsweise aus H. Wiese in D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, Kapitel 4.2.1, S. 40ff und dort zitierte Literatur sowie H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 oder H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

10

Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind chemisch definierte Substanzen, die in einem Organismus, meist bereits in kleinen Aufwandmengen, gezielt eine Wirkung bzw. eine Reaktion hervorrufen. Effektstoffe sind chemisch definierte Substanzen, die unbelebter Materie, meist bereits in kleinen Aufwandmengen, gezielt eine Eigenschaft verleihen. Da aus dieser Eigenschaft mittelbar oder unmittelbar eine Wirkung auf mit dem unbelebten Material in Kontakt gebrachte Organismen hervorgehen kann, werden die Begriffe Wirkstoff und Effektstoff häufig und auch im Rahmen dieser Anmeldung synonym verwendet. Wirk- bzw. Effektstoffe im Sinne dieser Erfindung sind insbesondere organische Verbindungen mit einer definierten molekularen Zusammensetzung (Summenformel) und einem Molekulargewicht, dass typischerweise nicht mehr als 2000 Dalton, insbesondere nicht mehr als 1000 Dalton beträgt und vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 Dalton und speziell im Bereich von 150 bis 500 Dalton liegt. Eine schlechte Löslichkeit bedeutet in diesem Zusammenhang eine Löslichkeit des Wirk- bzw. Effektstoffs in Wasser von unterhalb 10 g/l, häufig unterhalb 5 g/l und insbesondere unterhalb 1 g/l und speziell unterhalb 0,1 g/l bei 25 °C und 1013 mbar.

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Wirk- bzw. Effektstoffformulierungen können fest, pastös oder flüssig sein.

35

Die Begriffe „wässriges Medium“ und „wässrige Phase“ umfassen hier und im Folgenden Wasser, wässrige Mischungen von Wasser mit bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, an organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, und Lösungen von Feststoffen in Wasser oder in den wässrigen Mischungen. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel umfassen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Ketone wie Aceton und Methylethylketon, cyclische Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Polyole und deren Mono-



und Dimethylether wie Glykol, Propandiol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glycerin, weiterhin C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Formamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Butyrolacton, 2-Pyrrolidon und

5 N-Methylpyrrolidon.

Der Begriff Wirkstoffformulierung wird hier und im Folgenden synonym mit dem Begriff Formulierung und Zubereitung verwendet, d. h. im Sinne einer Zusammensetzung, die den Wirkstoff in konzentrierter Form enthält und die für die Anwendung gegebenenfalls

10 mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt wird.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen, aber auch die durch Verdünnen einer erfindungsgemäßen Formulierung mit Wasser erhaltenen Wirkstoffaufbereitungen zeichnen

15 sich durch eine äußerst hohe Stabilität gegenüber Entmischungen aus. Sie können ohne Entmischung über einen längeren Zeitraum von mehreren Monaten auch bei erhöhter Temperatur und/oder bei stark wechselnden Temperaturen gelagert werden. Zudem lassen sich konzentriertere Zubereitungen auch ohne Probleme mit Wasser verdünnen, ohne dass es zu Entmischungsphänomenen, wie Koagulation, Kristallisation,

20 Flokkulation oder Sedimentation, kommt. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (d.h. wässrige Formulierungen sowie wässrige Wirk- bzw. Effektstoffaufbereitungen) eine hohe Toleranz gegenüber Elektrolyten auf. Zudem ist auf Grund der äußerst feinen Verteilung, entsprechend dem sehr niedrigen apparenten Teilchendurchmesser der Wirkstoff- und/oder Effektstoffaggregate die Aktivität der

25 Wirkstoffe bzw. die Wirkung der Effektstoffe im Vergleich zu konventionellen Formulierungen erhöht. Ein weiterer Vorteil ist, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen auch lösungsmittelarm (Gehalt an flüchtigen Lösungsmitteln < 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wirkstoffformulierung) oder sogar lösungsmittelfrei (Gehalt an flüchtigen Lösungsmitteln < 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Wirkstofffor-

30 mulierung) formuliert werden können.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kammpolymere ist darin zu sehen, dass mit ihrer Hilfe Wirkstoffe in fester Form formuliert werden können und diese festen oder pastösen Formulierungen sich mit Wasser verdünnen lassen, wobei die Wirkstoffe in

35 den oben genannten Teilchengrößen erhalten werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck „C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl“ für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe verwendet, die 1 bis 20 C-Atome aufweist, z. B. für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl sowie für Pentyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl,

1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 2,4,4-Trimethylpentan-2-yl, 2-Ethylhexyl, 1-Ethylhexyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Propylheptyl und dergleichen. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, die 1 bis 4 C-Atome aufweist, z. B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, 2-Methylpropan-1-yl oder tert.-Butyl.

Der Ausdruck „Cycloalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung sowohl unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Diese können im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten tragen. Vorzugsweise sind diese Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy und Halogen.

Der Ausdruck „Phenylalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung lineare oder verzweigte Alkylgruppen, insbesondere lineare Alkylgruppen, die durch eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe substituiert sind, wobei diese Phenylgruppe im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt einen Substituenten, bevorzugt ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Trifluormethyl, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Nitro, Cyano oder Halogen, trägt. Insbesondere ist die Phenylgruppe in Phenylalkyl unsubstituiert.

Der Ausdruck „Phenoxyalkyl“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung lineare oder verzweigte Alkylgruppen, insbesondere lineare Alkylgruppen, die durch eine gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppe über das O-Atom der Phenoxygruppe substituiert sind, wobei diese Phenoxygruppe im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten, bevorzugt ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Trifluormethyl, Sulfonat (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Nitro, Cyano oder Halogen, trägt. Insbesondere ist die Phenoxygruppe in Phenoxyalkyl unsubstituiert.

Die hier und im Folgenden angegebenen bevorzugten (oder als häufig oder insbesondere angegebenen), besonders bevorzugten und speziellen Bedeutungen bezüglich der Kammpolymere, insbesondere Art und Mengenanteilen von Monomeren im Kammpolymere, deren Molekulargewicht, sowie bezüglich der Formulierungen und Wirk- bzw. Effektstoffaufbereitungen, insbesondere bezüglich der Art der Formulierung, der Art der Wirk- bzw. Effektstoffe, deren Konzentration in den erfindungsgemäßen Formulierungen, Teilchengrößen, Mengenverhältnisse von Kammpolymer zu Wirk- bzw. Effektstoff, Art und Menge von Zusatzstoffen etc. sind grundsätzlich unabhängig voneinander, bevorzugt jedoch in beliebigen Kombinationen (d.h. in Kombination von

zwei oder mehr oder aller dieser Bedeutungen) zu verstehen. D. H. Kombinationen von zwei oder mehr oder aller dieser Bedeutungen stellen bevorzugte, besonders bevorzugte und spezieller Ausführungsformen der Erfindung dar.

- 5 Zu den Estern monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen zählen beispielsweise die Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure. Zu den Diestern monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen zählen beispielsweise die Diester der Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure.

10

Bevorzugt sind Ester monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und hierunter insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

- 15 Zu den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren zählen insbesondere die Ester der Fumarsäure, der Itaconsäure und der Maleinsäure.

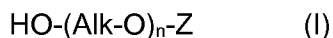
- Bevorzugt sind die Monomere Ma ausgewählt unter Estern der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Laurylacrylat und Stearylacrylat, Estern der Acrylsäure mit C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen wie Cyclohexylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie Benzylacrylat, 2-Phenylethylacrylat und 1-Phenylethylacrylat, Estern der Acrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylacrylat, den Estern der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkanolen, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen wie Cyclohexylmethacrylat, Estern der Methacrylsäure mit Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat und 1-Phenylethylmethacrylat, und Estern der Methacrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylmethacrylat.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, speziell Methylacrylat, Methylmethacrylat, und/oder Butylacrylat. In einer

- ebenfalls ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere Ma zu wenigstens 80 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere Ma, und insbesondere ausschließlich ein Gemisch wenigstens eines Monomers Ma(1), das ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanolen, speziell Methylacrylat, Methylmethacrylat, und/oder Butylacrylat, mit wenigstens einem
- 5 Monomer Ma(2), das ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, speziell Laurylacrylat, Stearylacrylat, Laurylmethacrylat, und/oder Stearylmethacrylat, und Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen wie 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat.
- 10 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren Ma, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge der Monomere M, 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 88 Gew.-% und speziell 40 bis 85 Gew.-%.
- 15 Die monoethylenisch ungesättigten Monomere Mb sind ausgewählt unter Polyethergruppenhaltigen Estern, wobei diese aus einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sowie einem respektive zwei Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherolen aufgebaut sind.
- 20 Die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Polyalkylenetherole sind linear oder verzweigt, insbesondere linear. In Abhängigkeit des Verzweigungsgrades und der Endgruppen kann es sich bei den den Estern zugrunde liegenden Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherolen sowohl um Monoole als auch Polyole, z. B. Diole oder Triole, handeln. Bevorzugt sind Monoole und Diole, insbesondere Monoole.
- 25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn wenigstens 50 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, besonders bevorzugt 90 mol-% und insbesondere alle der die Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole bildenden Wiederholungseinheiten für CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O stehen. D.h., in den Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen beträgt der Anteil einpolymerisierten Ethylenoxides
- 30 wenigstens 50 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, besonders bevorzugt 90 mol-% und insbesondere 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Wiederholungseinheiten im Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ol. Bei diesen %-Angaben handelt es sich um das Zahlenmittel, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyethergruppen im Kammpolymer.
- 35 Bevorzugt sind die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ausgewählt unter Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenglykol-mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylethern.

Insbesondere weisen die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 10000, speziell im Bereich von 800 bis 2000 auf.

- 5 Bevorzugt sind die den Monomeren Mb zugrunde liegenden Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylenetherole ausgewählt unter Alkoholen der allgemeinen Formel (I)



10 worin

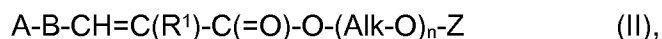
Z für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, speziell für Methyl oder Ethyl steht,

15 n für eine ganze Zahl steht, deren Zahlenmittel im Bereich von 5 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 und speziell von 15 bis 50 liegt,

Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere 1,2-Ethandiyl und/oder 1,2-Propandiyl steht, wobei Alk in jeder Wiederholungseinheit (Alk-O)<sub>n</sub> jeweils gleich oder verschieden sein kann.

20

Insbesondere sind monoethylenisch ungesättigte Monomere Mb bevorzugt, die unter Estern der allgemeinen Formel (II) ausgewählt sind



25

worin

Z für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl steht,

30 B für eine chemische Bindung oder CH<sub>2</sub>, insbesondere für eine chemische Bindung steht,

n für eine ganze Zahl steht, deren Mittelwert, bezogen auf das Kammpolymer im Bereich von 5 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 200, insbesondere von 10 bis 100 und speziell von 15 bis 50 liegt,

35 Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, insbesondere 1,2-Ethandiyl und/oder 1,2-Propandiyl steht, wobei Alk in jeder unterschiedlichen Wiederholungseinheit (Alk-O)<sub>n</sub> jeweils gleich oder verschieden sein kann,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht, insbesondere für Methyl, und

A für Wasserstoff, C(O)OH oder C(O)O(Alk'-O)<sub>m</sub>Z' steht, worin Alk' eine der zuvor für Alk gegebenen Bedeutungen besitzt,

Z' eine der zuvor für Z gegebenen Bedeutungen besitzt und  
m eine der zuvor für n gegebenen Bedeutungen besitzt,  
wobei A insbesondere für Wasserstoff steht.

- 5 Im Hinblick auf die erfindungsgemäße Verwendung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten Alk-O in den Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk'-O})_m$ , d. h. das Zahlenmittel von n bzw. m in Formeln (I) und (II) wenigstens 5, insbesondere wenigstens 10 und speziell wenigstens 15 beträgt und einen Wert von 200, insbesondere 100 und speziell 50 nicht überschreitet. Vorzugsweise liegt der Wert  
10 im Bereich von 5 bis 200, insbesondere im Bereich von 10 bis 100 und speziell im Bereich von 15 bis 50. Bei dem Mittelwert von n bzw. m handelt es sich um das Zahlenmittel, bezogen auf alle Polyethergruppen im Kammpolymer.

- In den Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk'-O})_m$  können die Alkylenteile der einzelnen Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O gleich oder verschieden sein. Insbesondere bevorzugt steht Alk-O bzw. Alk'-O für 1,2-Ethandiyl oder Mischungen von 1,2-Ethandiyl mit 1,2-Propandiyl. Sofern die Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk'-O})_m$  voneinander verschiedene Einheiten Alk-O bzw. Alk'-O aufweisen, können diese statistisch oder blockweise angeordnet sein, wobei eine blockweise Anordnung bevorzugt ist.

- 20 Sofern die Gruppen  $(\text{Alk-O})_n$  bzw.  $(\text{Alk'-O})_m$  verschiedene Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O aufweisen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn im Mittel wenigstens 50 mol-%, z. B. 50 bis 99 mol-%, insbesondere wenigstens 80 mol-%, z. B. 80 bis 99 mol-%, und speziell wenigstens 90 mol-%, z. B. 90 bis 98 mol-% der Gruppen Alk-O bzw. Alk'-O für  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  stehen. Hierunter sind solche Mischungen bevorzugt, in denen die verbleibenden Wiederholungseinheiten Alk-O bzw. Alk'-O für  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$  stehen.

- Insbesondere sind die Monomeren Mb ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Monocarbonsäuren mit Poly- $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenether})$ olen. Insbesondere sind die Monomere Mb ausgewählt unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Poly- $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenether})$ olen. Insbesondere sind die Monomere Mb unter den Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit den zuvor als bevorzugt angegebenen Poly- $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenether})$ olen und speziell mit den als bevorzugt angegebenen Poly- $(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenether})$ monoolen ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt sind die Monomere Mb unter den Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit den zuvor als bevorzugt angegebenen Poly- $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-alkylenglykol-mono-C}_1\text{-C}_{10}\text{-alkylethern}$  ausgewählt. In diesen bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Estern der Acryl-

säure und der Methacrylsäure gilt selbstredend das zuvor für das Molekulargewicht der Polyetherole und die Art und Anzahl der Wiederholungseinheiten Gesagte.

5 Der Anteil der Monomeren Mb, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge der Monomere M liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 80 Gew.-% und speziell 15 bis 60 Gew.-%.

10 Neben den Monomeren Ma und Mb können die das Kammpolymere konstituierenden Monomere M noch weitere, von den Monomeren Ma und Mb verschiedene Monomere Mc umfassen. Der Anteil der Monomere Mc an der Gesamtmenge der Monomere M macht vorzugsweise nicht mehr als 40 Gew.-%, häufig nicht mehr als 30 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 20 Gew.-% aus.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und speziell 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% der von den Monomeren Ma und Mb verschiedene Monomere Mc.

20 Die Monomere Mc sind vorzugsweise monoethylenisch ungesättigt, d. h. sie weisen nur eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung auf.

Die Monomere Mc umfassen sowohl ionische oder ionisierbare (d.h. saure oder basische) Monomere Mc<sup>a</sup> als auch neutrale Monomere Mc<sup>b</sup>. Ionisch bedeutet, dass die Monomere Mc<sup>a</sup> eine funktionelle Gruppe aufweisen, die in geladenem Zustand vorliegt. Beispiele für ionische Gruppen sind anionische Gruppen wie Carboxylat, Sulfonat, 25 Phosphonat und Phosphat und kationische Gruppen, insbesondere quartäre Ammoniumgruppen und protonierte Aminogruppen, einschließlich quartärer und protonierter Imidazolium-Gruppen und Pyridiniumgruppen. Ionisierbar bedeutet, dass die Monomere Mc<sup>a</sup> eine funktionelle Gruppe aufweisen, die (im Falle einer basischen, ionisierbaren Gruppe) durch Protonierung oder (im Falle einer sauren, ionisierbaren Gruppe) durch 30 Deprotonierung in eine ionische Gruppe, wie zuvor genannt, überführt werden kann.

Bevorzugte Monomere Mc<sup>a</sup> sind unter anionischen und sauren Monomere Mc<sup>a</sup> ausgewählt, insbesondere unter solchen, die wenigstens eine Carbonsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe aufweisen.

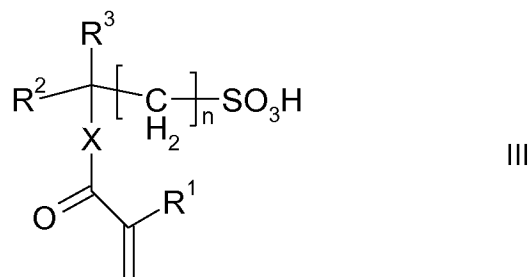
35 Zu den bevorzugten Monomeren Mc<sup>a</sup> zählen insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Carbonsäuregruppe, insbesondere monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure,

und dergleichen, sowie die Anhydride der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wobei der Anteil der Monomere Mc in der Regel 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge M nicht überschreitet.

5

Zu den Monomeren Mc<sup>a</sup> zählen weiterhin monoethylenisch ungesättigte Monomere, die wenigstens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Beispiele für solche Monomere Mc<sup>a</sup> sind Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure sowie die durch die folgende allgemeine Formel III definierten Monomere.

10



In Formel III bedeuten:

- |                                 |   |
|---------------------------------|---|
| n                               | 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2;  |
| X                               | O oder NR <sup>5</sup> ;  |
| 15 R <sup>1</sup>               | Wasserstoff oder Methyl;  |
| R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> | unabhängig voneinander Wasserstoff oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl und |
| R <sup>5</sup>                  | Wasserstoff oder C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -Alkyl, insbesondere Wasserstoff.                                       |
- 20 Beispiele für Monomere Mc<sup>a</sup> der allgemeinen Formel I sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidoethansulfonsäure, 2-Methacrylamidoethansulfonsäure, 2-Acryloyloxyethansulfonsäure, 2-Methacryloyloxyethansulfonsäure, 3-Acryloyloxypropansulfonsäure und 2-Methacryloyloxypropansulfonsäure. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Kammpolymere keine Monomere mit Sulfonsäuregruppen einpolymerisiert.

25

- 30 Zu den Monomeren Mc<sup>b</sup> zählen neutrale monoethylenisch ungesättigte Monomere, die im Unterschied zu den Monomeren Mc<sup>a</sup> keine ionische oder ionisierbare Gruppe aufweisen. Hierunter bevorzugt sind insbesondere solche Monomere Mc<sup>b</sup>, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, insbesondere eine Löslichkeit von wenigstens 60 g/l bei 25°C und 1013 mbar. Solche Monomere mit erhöhter Wasserlöslichkeit oder gar



Wassermischbarkeit sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrylates", 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997. Typische Monomere  $Mc^b$  sind Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, insbesondere der Acrylsäure und der Methacrylsäure wie

5 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, weiterhin Amide monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, weiterhin Acrylnitril und Methacrylnitril,

10 N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylamide aliphatischer  $C_1$ - $C_4$ -Monocarbonsäuren wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, monoethylenisch ungesättigte, Harnstoffgruppen tragende Monomere wie N-Vinyl- und N-Allylharnstoff sowie Derivate des Imidazolidin-2-ons, z.B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-Allyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-Acrylamido-

15 ethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-Methacryloxyethyl)imidazolidin-2-on (= Ureidomethacrylat), N-[2-(Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on, N-[2-(2-Methacryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on; und dergleichen. Vorzugsweise sind die Monomere  $Mc^b$  ausgewählt unter Hydroxy-

20  $C_1$ - $C_4$ -alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, N-Vinyllactamen, wobei die Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure besonders bevorzugt sind. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere  $Mc^b$  zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere  $Mc$ , wenigstens einen Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und/oder N-Vinyl-Caprolactam.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter den Monomeren  $Mc^a$ , insbesondere unter Monomeren  $Mc^a$  mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C und speziell unter monoethylenisch ungesättigten Monomeren

30 mit wenigstens einer Carbonsäuregruppe. In einer speziellen Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_8$ -Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäuren und insbesondere unter monoethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_6$ -Dicarbonsäuren

35

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform sind die Monomere  $Mc$  ausgewählt unter den Monomeren  $Mc^b$ , insbesondere unter Monomeren  $Mc^b$  mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C und speziell unter Amiden der Acrylsäure und der Methacrylsäure, den Hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure,

und N-Vinyllactamen, wobei Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und N-Vinyl-Caprolactam besonders bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind weiterhin Kammpolymere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 500000 Dalton, häufig im Bereich von 5000 bis 100000 Dalton und insbesondere 10000 bis 50000 Dalton aufweisen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht liegt in der Regel im Bereich von 2000 bis 1000000 Dalton, häufig im Bereich von 3000 bis 200000 Dalton, insbesondere 4000 bis 100000 Dalton und speziell 10000 bis 50000 Dalton. Das Verhältnis  $M_w/M_n$  liegt häufig im Bereich von 1,1:1 bis 10:1, insbesondere im Bereich von 1,2:1 bis 5:1. Die Molmassen  $M_w$  und  $M_n$  sowie die Uneinheitlichkeit der Kammpolymere werden durch Größenausschlusschromatographie (= Gelpermeationschromatographie oder kurz GPC) bestimmt. Als Kalibrationsmaterial können handelsübliche Polymethylmethacrylat (PMMA)-Eichsätze verwendet werden.

In der Regel wird das erfindungsgemäße Kammpolymer eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Bereich von -80 bis 160°C und häufig im Bereich von -40°C bis +100°C aufweisen. Unter der Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird hier die gemäß ASTM D 3418-82 durch Differentialthermoanalyse (DSC) ermittelte "midpoint temperature" verstanden (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Weinheim 1992, S. 169 sowie Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), S. 125-134, siehe auch DIN 53765).

In diesem Zusammenhang erweist es sich als hilfreich, die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Kammpolymers mit Hilfe der Gleichung von Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17-18) anhand der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Homopolymere der das Polymer konstituierenden Monomere M abzuschätzen. Letztere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kammpolymere, umfassend die radikalische Polymerisation der Monomere M.

Die in den erfindungsgemäßen Zubereitungen enthaltenen Kammpolymere können nach üblichen Methoden durch radikalische Polymerisation der Monomere M hergestellt werden. Die Polymerisation kann durch freie radikalische Polymerisation oder

durch kontrollierte radikalische Polymerisationsverfahren erfolgen. Die Polymerisation kann unter Einsatz eines oder mehrerer Initiatoren und als Lösungspolymerisation, als Emulsionspolymerisation, als Suspensionspolymerisation oder als Fällungspolymerisation oder auch in Substanz durchgeführt werden. Die Polymerisation kann als Batch-  
5 reaktion, in semikontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise durchgeführt werden.

Die Reaktionszeiten liegen im Allgemeinen im Bereich zwischen 1 und 12 Stunden. Der Temperaturbereich, in dem die Reaktionen durchgeführt werden können, reicht im Allgemeinen von 20 bis 200 °C, bevorzugt von 40 bis 120°C. Der Polymerisationsdruck  
10 ist von untergeordneter Bedeutung und kann im Bereich von Normaldruck oder leichtem Unterdruck, z. B. > 800 mbar oder bei Überdruck, z. B. bis 10 bar erfolgen, wobei höhere oder niedrigere Drücke ebenfalls angewendet werden können.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation werden übliche radikalbildende Substanzen eingesetzt. Bevorzugt sind Initiatoren aus den Gruppen der Azoverbindungen, der Peroxidverbindungen und der Hydroperoxidverbindungen ausgewählt. Zu den Peroxidverbindungen zählen beispielsweise Acetylperoxid, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tert-Butylperoxy-isobutyrat, Caproylperoxid. Zu den Hydroperoxiden zählen neben Wasserstoffperoxid auch organische Peroxide wie Cumolhydroperoxid,  
15 tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Amylhydroperoxid und dergleichen. Zu den Azoverbindungen zählen beispielsweise 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid], 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin). Besonders bevorzugt ist Azobisisobutyronitril (AIBN). Üblicherweise  
20 setzt man den Initiator in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Monomere M ein, wobei man auch größere Mengen einsetzen kann, z. B. bis zu 30 Gew.-%, beispielsweise im Falle des Wasserstoffperoxids. Die optimale Menge an Initiator hängt naturgemäß von dem eingesetzten Initiatorsystem ab und kann vom Fachmann in Routineexperimenten ermittelt  
25 werden.  
30

Der Initiator kann teilweise oder vollständig im Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise gibt man die Hauptmenge des Initiators, insbesondere wenigstens 80 %, z. B. 80 bis 100 % des Initiators im Verlauf der Polymerisation in den Polymerisations-  
35 reaktor.

Selbstverständlich kann das Molekulargewicht der Kammpolymere durch Zugabe von Reglern in einer geringen Menge, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierenden Monomere M, eingestellt werden. Als Regler kommen insbesondere organi-

sche Thioverbindungen z. B. Mercaptoalkohole wie Mercaptoethanol, Mercaptocarbonsäuren wie Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Alkylmercaptane wie Dodecylmercaptan, ferner Allylalkohole und Aldehyde in Betracht.

- 5 Insbesondere erfolgt die Herstellung der Kammpolymere durch radikalische Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, dipolar-aprotische Lösungsmittel, z. B. N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon (NMP), N-Ethylpyrrolidon, weiterhin Dimethylsulfoxid (DMSO),
- 10 N,N-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren wie N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid, weiterhin aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, die halogeniert sein können wie Hexan, Chlorbenzol, Toluol oder Benzol sowie Mischungen hiervon. Bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropanol, Methanol, Toluol, DMF, NMP, DMSO und Hexan, besonders bevorzugt ist DMF. Weiterhin
- 15 kann die Herstellung der Kammpolymere in einem Gemisch der zuvor beschriebenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische mit Wasser erfolgen. Der Wasseranteil dieser Gemische ist dabei bevorzugt kleiner 50 Vol.-% und insbesondere kleiner 10 Vol.-%.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Formulierungen, enthaltend:

- i) wenigstens eins der zuvor beschriebenen Kammpolymere und
- ii) wenigstens einen organischen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist.

- 25 In den erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis von Wirkstoff und/oder Effektstoff zu Kammpolymer im Bereich von 1 : 10 bis 3 : 1 und insbesondere im Bereich von 1 : 5 bis 2 : 1 liegt. Dementsprechend liegt das Kammpolymer in den erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen typischerweise in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere
- 30 0,5 bis 8 Gew.-Teilen und speziell 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff, vor.

- Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine feste oder pastöse Wirkstoffformulierung, die wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist, und wenigstens ein
- 35 erfindungsgemäßes Kammpolymer enthält. Die Formulierung enthält im Wesentlichen keine oder nur geringe Mengen, d. h. < 10 Gew.-% an Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Als weitere Bestandteile können diese Zusammensetzungen die für den

jeweiligen Anwendungszweck typischen Hilfsmittel und Additive enthalten. Der Anteil der Hilfsmittel und Additive wird typischerweise 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und speziell 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen bzw. pastösen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten. Pastös bedeutet in diesem Zusammenhang,  
5 dass die Mischung hochviskos, d. h. zähflüssig ist und zumindest eine honigartige Konsistenz aufweist, wobei die Viskosität typischerweise wenigstens 50 Pa.s, insbesondere wenigstens 100 Pa.s (nach DIN 53019-2 bei 25 °C) beträgt.

Der Anteil an Kammpolymer in der festen oder pastösen Wirkstoffformulierung beträgt  
10 typischerweise wenigstens 20 Gew.-% und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% und speziell im Bereich von 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Der Anteil an Wirk- oder Effektstoff liegt häufig im Bereich von 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 10 bis 60 Gew.-% und speziell im Bereich von 15 bis 50 Gew.-%. Der Anteil sonstiger Bestandteile wie Wasser, organische Lösungsmittel, Hilfsmittel und Additive wird  
15 typischerweise 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und speziell 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen bzw. pastösen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten.

20 Eine weitere Ausführungsform erfindungsgemäßer Formulierungen betrifft eine flüssige Formulierung. Diese flüssigen Formulierungen enthalten wenigstens einen, in Wasser schlecht oder unlöslichen Wirk oder Effektstoff, wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer und ein flüssiges Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

25 Geeignete Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel sind neben Wasser auch organische Lösungsmittel, insbesondere solche, die mit Wasser mischbar sind, sowie Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser. Beispiele für mit Wasser mischbare Lösungsmittel umfassen C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Ketone wie Aceton und Methylethylketon, cyclische Ether wie Dioxan und Tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,  
30 n-Butanol, tert.-Butanol, Polyole und deren Mono- und Dimethylether wie Glykol, Propandiol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Glycerin, cyclische Carbonate mit 3 bis 6 C-Atomen wie Ethylencarbonat (= 1,3-Dioxolan-2-on), sowie weiterhin C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Formamid, Acetamid,  
35 Dimethylacetamid, Butyrolacton, 2-Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon.

Bevorzugtes Verdünnungsmittel ist Wasser oder ein wässriges Medium, das bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Mediums, eines oder mehrere organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel enthält. Formulierungen, die als Ver-

- dünnungsmittel Wasser oder ein wässriges Medium enthalten, umfassen Wasser oder ein wässriges Medium als kontinuierliche Phase und wenigstens eine disperse Phase, die im Wesentlichen aus dem wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff und dem wenigstens einen erfindungsgemäßen Kammpolymer bestehen. In diesen wässrigen
- 5 Wirkstoffformulierungen liegen der Wirk- bzw. Effektstoff und das Kammpolymer vermutlich in Form von Aggregaten aus Wirkstoff bzw. Effektstoff und den erfindungsgemäßen Kammpolymeren vor. Diese Wirk- bzw. Effektstoff-haltige Phase bildet somit eine disperse Phase, die den Wirkstoff bzw. den Effektstoff und wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer enthält.
- 10
- Der Wirkstoff liegt in der kontinuierlichen wässrigen Phase in äußerst feinteiliger Form vor. Man nimmt an, dass der Wirkstoff in der wässrigen Phase mit dem erfindungsgemäßen Kammpolymer Aggregate bildet. Diese Aggregate weisen in der Regel mittlere Teilchengrößen unterhalb 1  $\mu\text{m}$ , häufig unterhalb 500 nm, insbesondere unterhalb
- 15 400 nm, speziell unterhalb 300 nm und ganz speziell unterhalb 200 nm auf.
- Der Anteil an Kammpolymer in der flüssigen Wirkstoffformulierung beträgt typischerweise wenigstens 5 Gew.-% und liegt häufig im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 7 bis 40 Gew.-% und speziell im Bereich von 10 bis 35 Gew.-%,
- 20 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Der Anteil an Wirk- oder Effektstoff liegt häufig im Bereich von 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Der Anteil an Verdünnungsmittel liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 94,5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 25 bis 92 Gew.-% und speziell im Bereich von 30 bis 85 Gew.-%. Der Anteil sonstiger Hilfsmittel und Additive wird typischerweise 10 Gew.-%, insbesondere 5,
- 25 bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Wirkstoffformulierung nicht überschreiten.
- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierung kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Typischerweise umfasst die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoff- bzw. Effektstoffformulierung die Herstellung bzw. Bereitstellung einer homogenen, nichtwässrigen Mischung, umfassend die erfindungsgemäße Kammpolymere und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff.
- 30
- Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Verfahren die Herstellung einer homogenen, nicht wässrige Mischung, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Kammpolymer und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff enthält. Diese Mischung ist, wenn sie keine flüssigen Bestandteile enthält, in
- 35

der Regel fest oder hochviskos bzw. pastös und wird hier und im Weiteren als feste oder pastöse Formulierung bezeichnet.

- 5 Zum Herstellen der homogenen, nicht wässrigen Mischung wird man in der Regel den Wirkstoff in eine flüssige Form des Kammpolymers, beispielsweise in eine Schmelze des Kammpolymers oder vorzugsweise in eine Lösung des Kammpolymers in einem organischen Lösungsmittel einarbeiten. Das Einarbeiten kann auch durch Extrusion einer Mischung von Wirkstoff und Kammpolymer und gegebenenfalls Lösungsmittel erfolgen. Sofern man ein Lösungsmittel verwendet, wird man anschließend das Lösungsmittel möglichst weitgehend und vorzugsweise vollständig entfernen, z. B. durch
- 10 Destillation (oder im Falle einer Extrusion z.B. auch mittels eines Entgasungsextruders), wobei man eine feste oder hochviskose, bzw. pastöse Lösung des Wirkstoffs in dem Kammpolymer erhält. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind grundsätzlich solche, die sowohl den Wirkstoff als auch das Kammpolymer zu lösen vermögen, beispielsweise
- 15 aliphatische Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, N,N-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon, die vorgenannten aliphatischen und alicyclischen Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlor-ethan, Ester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen wie Ethylacetat,
- 20 Butylacetat, Butylformiat, Methylpropionat, Methybutyrat und Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel. An dieser Stelle können gegebenenfalls gewünschte Additive und Hilfsmittel in an sich bekannter Weise in die Zusammensetzung eingearbeitet werden.
- 25 Diese Vorgehensweise ist grundsätzlich auch zur Herstellung lösungsmittelhaltiger Formulierungen geeignet, wobei man dann in der Regel auf ein Entfernen des Lösungsmittels verzichten kann oder das zur Herstellung der homogenen Mischung gegebenenfalls eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes organisches Lösungsmittel ersetzt.
- 30 Die erfindungsgemäßen festen Wirkstoffformulierungen können auch durch Trocknen einer erfindungsgemäßen flüssigen Formulierung, insbesondere durch Trocknen einer wässrigen Wirkstoffformulierung hergestellt werden. Beispielsweise lassen sich die erfindungsgemäße flüssige Wirkstoffformulierungen, insbesondere wässrigen Wirk-
- 35 stoffformulierungen aber auch Lösungen des Wirk- bzw. Effektstoffs und der Kammpolymere in einem organischen Lösungsmittel zu einem redispergierbaren festen Material wie z. B. Pulver oder Granulate trocknen. D.h. durch Entfernen der wässrigen Phase bzw. des organischen Lösungsmittels während des Trocknens erhält man je nach Trocknungsbedingungen feinteilige Pulver oder grobteilige Granulate, die sich ohne

weiteres in Wasser lösen oder dispergieren lassen, ohne dass eine nennenswerte Teilchenvergrößerung eintritt.

- 5 Dementsprechend betrifft eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung feste Wirkstoffformulierungen, die durch Trocknen der wässrigen Wirkstoffformulierungen erhalten werden. Hierbei handelt es sich um feste Materialien, die üblicherweise partikelförmig anfallen. Je nach Art des Trocknungsverfahrens erhält man z. B. Pulver oder Granulate.
- 10 Zur Trocknung entfernt man die flüchtigen Bestandteile, d. h. Wasser und/oder organische Lösungsmittel, nach üblichen Methoden. Zu nennen sind insbesondere die konvektive Trocknungsmethoden, wie die Sprühtrocknung, Sprühwirbelschichttrocknung, Stromtrocknung, Mahltrocknung, Bandtrocknung und Mischformen dieser Trocknungsmethoden, durch Kontakt Trocknungsverfahren wie Walzentrocknung, Kammer-
- 15 trocknung, Dünnschichttrocknung, Trocknung in einem Schaufeltrockner oder in einem Trommeltrockner, Gefriertrocknung, und Strahlungstrocknung. Derartige Verfahren sind dem Fachmann geläufig, z. B. aus C. M. van't Land "Industrial Drying Equipment" Marcel Decker, Inc. 1991; O. Krischer, W. Kast, K. Kröll, "Trocknungstechnik", Bd. 1 bis 3, Springer-Verlag 1978, 1959 und 1989; K. Masters, Spraydrying Handbook Longman
- 20 Scientific and Technical; H. Uhlmann/Lothar Mörl, Wirbelschicht/Sprühgranulat, Springer-Verlag 2000. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der wässrigen Wirkstoffformulierungen bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes des Kammpolymers und insbesondere im Bereich von -20 °C bis 100 °C.
- 25 In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt man eine wässrige Wirkstoffformulierung her, indem man zunächst eine homogene, nicht wässrige Mischung, umfassend ein Kammpolymer und wenigstens einen Wirkstoff und/oder Effektstoff herstellt und die so erhaltene Mischung anschließend in Wasser oder einem wässrigen Medium dispergiert, beispielsweise durch Anwendung von Scherkräften,
- 30 z.B. durch Rühren oder mittels eines Dispergators. Bezüglich der Herstellung der homogenen, nicht wässrigen Mischung gilt das zuvor im Zusammenhang mit der ersten Ausführungsform für die Herstellung einer homogenen, nicht wässrigen Mischung, umfassend Kammpolymer und Wirkstoff und/oder Effektstoff, Gesagte in analoger Weise. Das Dispergieren kann sowohl bei Temperaturen im Bereich der Umgebungstemperatur
- 35 als auch bei erhöhter Temperatur erfolgen, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C und insbesondere im Bereich von 20 bis 50 °C.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der wässrigen Wirkstoffformulierung durch Einarbeiten des Wirkstoffs und/oder Effekt-



5 stoffs in eine wässrige Lösung/Dispersion des Kammpolymers. Hierzu geht man in der Regel so vor, dass man das Einarbeiten bei einer Temperatur durchführt, die oberhalb der Schmelztemperatur des Wirk- bzw. Effektstoffs liegt und vorzugsweise bei einer Temperatur, bei der die Wirk- bzw. Effektstoffschmelze niedrigviskos ist, d. h. eine Viskosität im Bereich von 1 bis 1000 mPa.s (nach DIN 53019-2 bei 25 °C) aufweist. Vorzugsweise erfolgt das Einarbeiten unter Anwendung von starken Scherkräften, beispielsweise in einem Ultraturrax.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung der wässrigen Wirkstoffformulierung durch ein Verfahren, umfassend die folgenden Schritte a bis c:

- a) Herstellung einer Lösung von Wirkstoff und/oder Effektstoff und gegebenenfalls Kammpolymer in einem organischen Lösungsmittel, das einen Siedepunkt unter dem von Wasser aufweist und
- 15 b) Vermischen der Lösung des Wirkstoffs und/oder Effektstoffs mit Wasser oder mit einer wässrigen Lösung des Kammpolymers und
- c) Entfernen des Lösungsmittels.

20 Hierbei kann man alternativ so vorgehen, dass die Lösung des Wirkstoffs das Kammpolymer enthält und man diese Lösung mit Wasser vermischt, oder dass die Lösung des Wirkstoffs nur einen Teil des Kammpolymers oder kein Kammpolymer enthält und man diese Lösung mit einer wässrigen Lösung oder Dispersion des Kammpolymers vermischt. Das Vermischen kann in geeigneten Rührgefäßen erfolgen, wobei man entweder Wasser oder die wässrige Lösung des Kammpolymers vorlegen kann und

25 hierzu die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs gibt, oder alternativ die Lösung des Wirk- oder Effektstoffs vorlegt und hierzu das Wasser bzw. die wässrige Lösung des Kammpolymers gibt. Anschließend entfernt man das organische Lösungsmittel ganz oder teilweise, z. B. durch Destillation, wobei man gegebenenfalls Wasser zusetzt.

30 In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform gibt man die Wirkstofflösung und das Wasser bzw. die wässrige Lösung des Kammpolymers kontinuierlich in eine Mischzone und entnimmt dieser kontinuierlich die Mischung, aus der man anschließend das Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt. Die Mischzone kann beliebig ausgestaltet werden. Grundsätzlich sind hierfür alle Apparaturen geeignet, die ein kontinuierliches Mischen von Flüssigkeitsströmen ermöglichen. Derartige Apparaturen sind

35 bekannt, z. B. aus Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) in Ullmann's Encyclopedia 5th ed. on CD-Rom, Wiley-VCH. Die Mischzonen können als statische oder dynamische Mischer oder Mischformen davon ausgestaltet sein. Als Mischzonen kommen insbesondere auch Jet-Mischer oder vergleichbare Mischer mit Düsen in Betracht. In

einer bevorzugten Ausgestaltung handelt es sich bei der Mischzone um die im "Handbook of Industrial Crystallization" (A. S. Myerson, 1993 Butterworth-Heinemann, Seite 139, ISBN 0-7506-9155-7) beschriebene Apparatur oder eine vergleichbare Apparatur.

- 5 Das Volumenverhältnis von Wirkstofflösung zu Wasser bzw. wässriger Lösung des erfindungsgemäßen Kammopolymers kann über weite Bereich variiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 20 und insbesondere im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 10.
- 10 Naturgemäß sollte das Lösungsmittel geeignet sein, das erfindungsgemäße Kammopolymer und den Wirkstoff in den gewünschten Mengenverhältnissen zu lösen. Geeignete Lösungsmittel kann der Fachmann durch Routineexperimente ermitteln. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole wie Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, die vorgenannten aliphatischen und alicyclischen Ether wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Lactone wie gamma-Butyrolacton, Carbonate wie Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Lactame wie Pyrrolidon, N-methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Caprolactam, Amide aliphatischer Carbonsäuren wie Acetamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril
- 15 halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Dichlorethan, Ester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen wie Ethylacetat, Butylacetat, Butylformiat, Methylpropionat, Methybutyrat und dergleichen sowie Mischungen der vorgenannten organischen Lösungsmittel.
- 20 Der Gehalt an Wirk- und/oder Effektstoff kann über weite Bereiche variiert werden. Insbesondere ermöglichen die Kammopolymere das Herstellen von so genannten Wirkstoffkonzentraten, welche den Wirkstoff in einer Menge von wenigstens 5 Gew.-%, z. B. in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, enthalten.
- 30 Vorteilhafterweise können die erfindungsgemäßen Formulierungen, insbesondere die wässrigen Wirkstoffformulierungen und die festen bzw. pastösen Formulierungen lösungsmittelfrei oder lösungsmittelarm formuliert werden, d. h. der Anteil an flüchtigen, organischen Bestandteilen in den Wirkstoffformulierungen beträgt häufig nicht mehr als
- 35 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% und speziell nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Flüchtige Bestandteile sind dabei solche, die bei Normaldruck einen Siedepunkt unterhalb 200 °C aufweisen.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können eine Vielzahl unterschiedlicher Wirk- und Effektstoffe formuliert werden. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Formulierungen organischer Wirkstoffe, insbesondere niedermolekularer Wirkstoffe mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 2000 Dalton, insbesondere nicht mehr 1000 Dalton, z. B. im Bereich von 100 bis 1000 Dalton und speziell im Bereich von 150 bis 500 Dalton. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Formulierung von Wirkstoffen für den Pflanzenschutz, d. h. von Herbiziden, Fungiziden, Nematiziden, Akariziden, Insektiziden sowie Wirkstoffen, die das Pflanzenwachstum regulieren.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen um insektizide und/oder fungizide Wirkstoffe.

Beispiele für fungizide Wirkstoffe, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zu einer Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen die folgenden organischen Verbindungen:

- Strobilurine, wie z. B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, Orysastrobin, (2-Chlor-5-[1-(3-methyl-benzyloxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, (2-Chlor-5-[1-(6-methyl-pyridin-2-ylmethoxyimino)-ethyl]-benzyl)-carbaminsäuremethylester, 2-(ortho-(2,5-Dimethylphenyl)-oxymethyl)phenyl)-3-methoxy-acrylsäuremethylester;

#### Carbonsäureamide

- Carbonsäureanilide, wie z. B. Benalaxyl, Benodanil, Boscalid, Carboxin, Mepronil, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpyr, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamide, Tiadinil, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-brom-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-trifluormethyl-biphenyl-2-yl)-amid, 4-Difluormethyl-2-methyl-thiazol-5-carbonsäure-(4'-chlor-3'-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-dichlor-4-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3-Difluormethyl-1-methyl-pyrazol-4-carbonsäure-(3',4'-di-chlor-5-fluor-biphenyl-2-yl)-amid, 3,4-Dichlor-isothiazol-5-carbonsäure-(2-cyano-phenyl)-amid. Geeignete Carbonsäureanilide sind weiterhin Benalaxyl-M, Bixafen, Isotianil, Kiralaxyl, Tecloftalam, 2-Amino-4-methylthiazol-5-carbonsäureanilid, 2-Chlor-N-(1,1,3-trimethylindan-4-yl)nicotinamid, N-(3',4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-

- carbonsäureamid, N-(3',4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäure-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]amid, N-(4'-Chlor-3',5-difluorbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(4'-Chlor-3',5-difluorbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(3',5-Difluor-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-trifluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid, N-(cis-2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid und N-(trans-2-Bicyclopropyl-2-ylphenyl)-3-difluormethyl-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbonsäureamid;
- Carbonsäuremorpholide, wie z. B. Dimethomorph, Flumorph;
  - Benzoessäureamide, wie z. B. Flumetover, Fluopicolide (Picobenzamid), Zoxamide. Geeignet ist auch N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formuylamino-2-hydroxybenzamid;
  - Sonstige Carbonsäureamide, wie z. B. Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-methylsulfonylamino-3-methyl-butyramid, N-(2-(4-[3-(4-Chlor-phenyl)-prop-2-inyloxy]-3-methoxy-phenyl)-ethyl)-2-ethylsulfonylamino-3-methyl-butyramid. Geeignet ist weiterhin Oxytetracyclin, Silthiofam, N-(6-Methoxypyridin-3-yl)cyclopropancarbonsäureamid;

#### Azole

- Triazole, wie z. B. Bitertanol, Bromuconazole, Cyproconazole, Difenoconazole, Diniconazole, Enilconazole, Epoxiconazole, Fenbuconazole, Flusilazole, Fluquinconazole, Flutriafol, Hexaconazol, Imibenconazole, Ipconazole, Metconazol, Myclobutanil, Penconazole, Propiconazole, Prothioconazole, Simeconazole, Tebuconazole, Tetraconazole, Triadimenol, Triadimefon, Triticonazole;
- Imidazole, wie z. B. Cyazofamid, Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole;
  - Benzimidazole, wie z. B. Benomyl, Carbendazim, Fuberidazole, Thiabendazole; und sonstige, wie Ethaboxam, Etridiazole, Hymexazole;
- Stickstoffhaltige Heterocyclenverbindungen
- Pyridine, wie z. B. Fluazinam, Pyrifenox, 3-[5-(4-Chlor-phenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]-pyridin;

- Pyrimidine, wie z. B. Bupirimate, Cyprodinil, Ferimzone, Fenarimol, Me-panipyrim, Nuarimol, Pyrimethanil;
- Piperazine, wie Triforine;
- Pyrrole, wie Fludioxonil, Fenciclonil;
- 5 • Morpholine, wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Tridemorph;
- Dicarboximide, wie Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- Sonstige, wie Acibenzolar-S-methyl, Anilazin, Captan, Captafol, Dazomet, Di-  
clomezine, Fenoxanil, Folpet, Fenpropidin, Famoxadone, Fenamidone, Othili-  
none, Probenazole, Proquinazid, Pyroquilon, Quinoxifen, Tricyclazole, 6-Aryl-  
10 [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidinen, beispielsweise Verbindungen der nachfolgend  
definierten Formel (IV), z. B. 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-  
phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 2-Butoxy-6-iodo-3-propyl-chromen-4-on,  
3-(3-Brom-6-fluoro-2-methyl-indol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazol-1-sulfon-  
säuredimethylamid;

15

#### Carbamate und Dithiocarbamate

- Dithiocarbamate, wie Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metam, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram;
- 20 • Carbamate, wie Diethofencarb, Flubenthiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, 3-(4-Chlor-phenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methyl-butyrylamino)-propionsäuremethylester, N-(1-(1-(4-cyanophenyl)ethylsulfonyl)-but-2-yl) car-  
baminsäure-(4-fluorphenyl)ester;

25

#### Sonstige Fungizide

- Guanidine, wie Dodine, Iminoctadine, Guazatine;
- Antibiotika, wie Kasugamycin, Polyoxine, Streptomycin, Validamycin A;
- Organometallverbindungen, wie Fentin Salze;
- 30 • Schwefelhaltige Heterocyclenverbindungen, wie Isoprothiolane, Dithianon;
- Organophosphorverbindungen, wie Edifenphos, Fosetyl, Fosetylaluminium, Iprobenfos, Pyrazophos, Tolclofos-methyl, Phosphorige Säure und ihre Salze;
- Organochlorverbindungen, wie Thiophanat Methyl, Chlorothalonil, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Flusulfamide, Phthalide, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Quintoze-  
35 ne;
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton;
- Sonstige, wie z. B. Spiroxamine, Cyflufenamid, Cymoxanil, Metrafenon.

Beispiele für herbizide Wirkstoffe, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zu Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen:

- 1,3,4-Thiadiazole wie Buthidazole und Cyprazole;
- 5 • Amide wie Allidochlor, Benzoylpropethyl, Bromobutide, Chlorthiamid, Dimepiperate, Dimethenamid, Diphenamid, Etobenzanid, Flampropmethyl, Fosamin, Isoxaben, Metazachlor, Monalide, Naptalame, Pronamid, Propanil;
- Aminophosphorsäuren wie Bilanafos, Buminafos, Glufosinateammonium, Glyphosate, Sulfosate;
- 10 • Aminotriazole wie Amitrol, Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
- Anilide wie Anilofos, Mefenacet;
- Aryloxyalkansäure wie 2,4-D, 2,4-DB, Clomeprop, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Fenoprop, Fluroxypyr, MCPA, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Napropamide, Napropanilide, Triclopyr;
- 15 • Benzoessäuren wie Chloramben, Dicamba;
- Benzothiadiazinone wie Bentazon;
- Bleacher wie Clomazone, Diflufenican, Fluorochloridone, Flupoxam, Fluridone, Pyrazolate, Sulcotrione;
- Carbamate wie Carbetamid, Chlorbufam, Chlorpropham, Desmedipham,
- 20 Phenmedipham, Vernolate;
- Chinolinsäuren wie Quinclorac, Quinmerac;
- Dichlorpropionsäuren wie Dalapon;
- Dihydrobenzofurane wie Ethofumesate;
- Dihydrofuran-3-one wie Flurtamone;
- 25 • Dinitroaniline wie Benefin, Butralin, Dinitramin, Ethalfluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Nitratin, Oryzalin, Pendimethalin, Prodiamine, Profluralin, Trifluralin,
- Dinitrophenole wie Bromofenoxim, Dinoseb, Dinoseb-acetat, Dinoterb, DNOC, Medinoterb-Acetat;
- Diphenylether wie Acifluorfen-sodium, Aclonifen, Bifenox, Chlornitrofen,
- 30 Difenoxuron, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen-ethyl, Fomesafen, Furyloxyfen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen;
- Dipyridyle wie Cyperquat, Difenzoquat-methylsulfat, Diquat, Paraquat-dichlorid;
- Imidazole wie Isocarbamid;
- Imidazolinone wie Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazamethabenzmethyl, Imazethapyr, Imazapic, Imazamox;
- 35 • Oxadiazole wie Methazole, Oxadiargyl, Oxadiazon;
- Oxirane wie Tridiphane;
- Phenole wie Bromoxynil, Ioxynil;

- Phenoxyphenoxypropionsäureester wie Clodinafop, Cyhalofop-butyl, Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-P-ethyl, Fenthiapropethyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-P-butyl, Haloxifop-ethoxy-ethyl, Haloxifop-methyl, Haloxifop-P-methyl, Isoxapyrifop, Propaquizafop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-P-ethyl, Quizalofop-tefuryl;
- Phenyllessigsäuren wie Chlorfenac;
- Phenylpropionsäuren wie Chlorphenprop-methyl;
- ppi-Wirkstoffe wie Benzofenap, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Flumipropyn, Flupropacil, Pyrazoxyfen, Sulfentrazone, Thidiazimin;
- Pyrazole wie Nipyraclofen;
- Pyridazine wie Chloridazon, Maleic hydrazide, Norflurazon, Pyridate;
- Pyridincarbonsäuren wie Clopyralid, Dithiopyr, Picloram, Thiazopyr;
- Pyrimidylether wie Pyrithiobacsäure, Pyrithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127;
- Sulfonamide wie Flumetsulam, Metosulam;
- Triazolcarboxamide wie Triazofenamid;
- Uracile wie Bromacil, Lenacil, Terbacil;
- ferner Benazolin, Benfuresate, Bensulide, Benzofluor, Bentazon, Butamifos, Cafenstrole, Chlorthal-dimethyl, Cinmethylin, Dichlobenil, Endothall, Fluorben-tranil, Mefluidide, Perfluidone, Piperophos, Topramezone und Prohexadion-Calcium;
- Sulfonylharnstoffe wie Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfu-ron-methyl, Flazasulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsul-furon, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl, Tritosulfuron;
- Pflanzenschutz-Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ wie Alloxydim, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim. Ganz besonders bevorzugte herbizide Wirkstoffe vom Cyclohexenon-Typ sind: Tepraloxym (vgl. AGROW, Nr. 243, 3.11.95, Seite 21, Cycloxydim) und 2-(1-[2-{4-Chlorphenoxy}propyl-oxyimino]butyl)-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on und vom Sulfonylharnstoff-Typ: N-(((4-methoxy-6-[trifluormethyl]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbo-nyl)-2-(trifluormethyl)-benzolsulfonamid.

Beispiele für Insektizide, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpoly-me-re zu Wirkstoffformulierung formuliert werden können, umfassen:

- 5

  - Organo(thio)phosphate wie Acephate, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Cadudsafos, Chlorethoxyphos, Chlorfenvinphos, Chlor-mephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorfenvinphos, Coumaphos, Cyanophos, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos/ DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenthion, Fosthiazate, Heptenophos, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methamidophos, Methidathion, Methyl-parathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Paraoxon, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet,
- 10

  - Phosphamidon, Phorate, Phoxim, Pirimiphos, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Sulfotep, Sulprophos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorfon, Vamidothion;
- 15

  - Carbamate wie Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenoxycarb, Formetanat, Furathiocarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazemate, Trimethacarb, XMC, Xyllycarb;
- 20

  - Pyrethroide, wie Acrinathrin, Allethrin, d-cis-trans Allethrin, d-trans Allethrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin S-cyclopentenyl, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, beta-Cyfluthrin, Cyhalothrin, lambda-Cyhalothrin, gamma-Cyhalothrin, Cyphenothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta-Cypermethrin, theta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Deltamethrin, Empenthrin, Esfenvalerat, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerat, Flucythrinat,
- 25

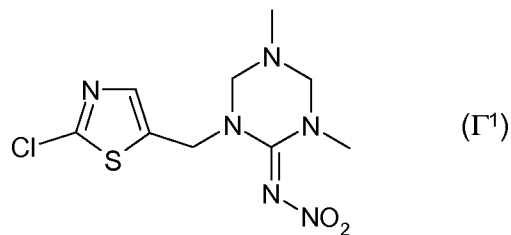
  - Flumethrin, tau-Fluvalinate, Halfenprox, Imiprothrin, Permethrin, Phenothrin, Prallethrin, Profluthrin, Pyrethrin I and II, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tetramethrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Dimelfluthrin, ZXI 8901;
- 30

  - Arthropode Wachstumsregulatoren: a) Chitinsyntheseinhibitoren z. B. Benzoylharnstoffe wie Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Teflubenzuron, Triflumuron, Buprofezin, Diofenolan, Hexythiazox, Etoxazole, Clofentezine; b) Ecdysone antagonisten, wie Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide, Azadirachtin; c) Juvenoide wie Pyriproxyfen, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Fenoxycarb; d) Lipid-Biosyntheseinhibitoren wie Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat;
- 35

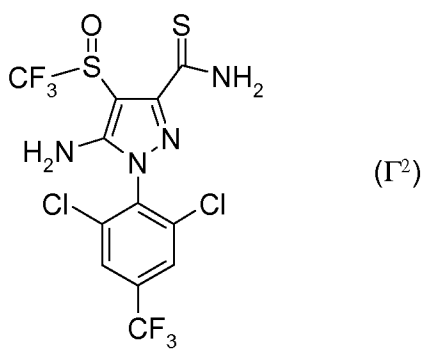
  - Agonisten/Antagonisten der Nicotin Rezeptoren: Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nicotin, Ben-



sultap, Cartap-hydrochloride, Thiocyclam, Natrium-Thiosultap; die Thiazolverbindung der Formel ( $\Gamma^1$ )



- 5
- GABA Antagonisten wie Acetoprol, Chlordan, Endosulfan, Ethiprol, gamma-HCH (Lindan), Fipronil, Vaniliprol, Pyrafluprol, Pyriprol, Vaniliprol, Phenylpyrazol-Verbindungen der Formel  $\Gamma^2$



- 10
- Macrocyclische Lactone wie Abamectin, Emamectin, Emamectinbenzoate, Milbemectin, Lepimectin, Spinosad;
  - METI I Verbindungen wie Fenazaquin, Fenpyroximat, Flufenerim, Pyridaben, Pyrimidifen, Rotenon, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad;
  - METI II und III Verbindungen wie Acequinocyl, Fluacrypyrim, Hydramethylnon;
  - Entkopplungsverbindungen wie Chlorfenapyr, DNOC;

15

  - Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung wie Azocyclotin, Cyhexatin, Diafenthiuron, Fenbutatinoxid, Propargit, Tetradifon;
  - Verschiedene Oxidaseinhibitoren wie Piperonylbutoxid;
  - Natrium-Kanal-Blocker wie Indoxacarb, Metaflumizone;
  - Microbielle Disruptoren wie Bacillus thuringiensis subsp. israelensis, Bacillus sphaericus, Bacillus thuringiensis subsp. aizawai, Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki, Bacillus thuringiensis subsp. tenebrionis;

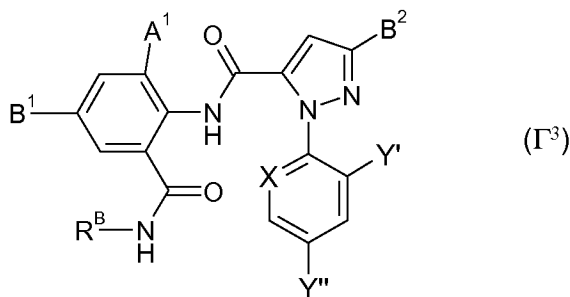
20

  - Weitere wie Amitraz, Benclothiaz, Benzoximat, Bifenazat, Bromopropylat, Cartap, Chinomethionat, Chloropicrin, Flonicamid, Methylbromid, Pyridalyl, Pymetrozin, Rynaxypursulfur, Brechweinstein, Thiocyclam, Tribufosflubendiamide,

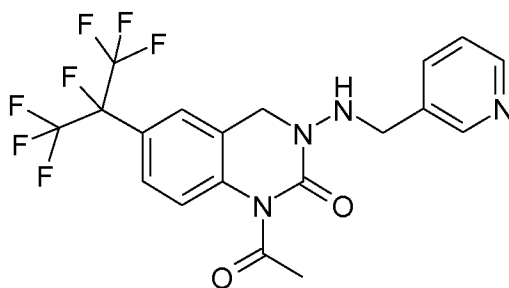
25

  - Cyenopyrafen, Flupyrazofos, Cyflumetofen, Amidoflumet, NNI-0101, N-R'-2,2-Dihalo-1-R''-cyclopropanocarboxamid-2-(2,6-dichlor- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyl)hydrazon oder N-R'-2,2-Di(R''')propionamid-2-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-tolyl)-hydrazon, worin R' für Methyl oder Ethyl steht, Halo für Chlor

oder Brom steht, R'' für Wasserstoff oder Methyl steht und R''' für Methyl oder Ethyl steht, Anthranilamide der Formel  $\Gamma^3$



- 5 worin A<sup>1</sup> für CH<sub>3</sub>, Cl, Br, I steht, X für C-H, C-Cl, C-F oder N steht, Y' für F, Cl oder Br steht, Y'' für F, Cl, CF<sub>3</sub> steht, B<sup>1</sup> für Wasserstoff, Cl, Br, I, CN steht, B<sup>2</sup> für Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H steht und R<sup>B</sup> für Wasserstoff, CH<sub>3</sub> oder CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> steht, und Malononitrile wie in JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399 oder
- 10 JP 2004 99597 beschrieben;
- Malodinitrile wie CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoropentyl)-2-(3,3,4,4,4-pentafluorobutyl)-malonodinitril und CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>
  - Fluorierte Quinazolinone wie:
- 15

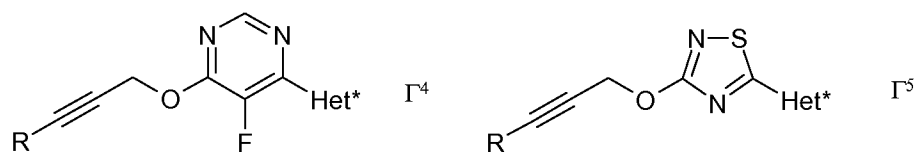


20

1-Acetyl-3-[(pyridin-3-ylmethyl)-amino]-6-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-3,4-dihydro-1H-quinazolin-2-on;

- Außerdem Pyrimidinylalkinylder der Formel  $\Gamma^4$  oder Thiadiazolylalkinylder der Formel  $\Gamma^5$ :

25

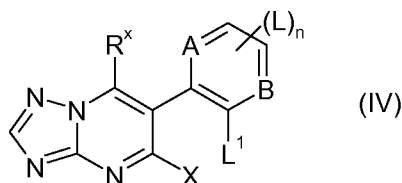


worin R für Methyl oder Ethyl steht und Het\* für 3,3-Dimethylpyrrolidin-1-yl, 3-Methylpiperidin-1-yl, 3,5-Dimethylpiperidin-1-yl, 4-Methylpiperidin-1-yl, Hexahydroazepin-1-yl, 2,6-Dimethylhexahydroazepin-1-yl oder 2,6-Dimethylmorpholin-4-yl. Diese Verbindungen werden beispielsweise in JP 2006 131529 beschrieben.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Fungiziden bzw. die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Solubilisierung von in Wasser unlöslichen oder schlecht löslichen Fungiziden in einem wässrigen Medium.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der formulierte Wirkstoff ausgewählt unter

- Strobilurinen, z. B. Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin sowie Trifloxystrobin, insbesondere Pyraclostrobin,
- Conazolfungiziden, insbesondere Prochloraz, Cyproconazol, Epoxyconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Epoxyconazol, Metconazol, Fluquinconazol oder Prothioconazol,
- 6-Aryl-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pyrimidinen, insbesondere unter Wirkstoffen der allgemeinen Formel (IV) wie nachstehend definiert und
- Wirkstoffen der allgemeinen Formel IV



- Mischungen dieser Wirkstoffe.

In Formel IV haben die Variablen die folgenden Bedeutungen:

- R<sup>x</sup> ist ausgewählt unter NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>, gegebenenfalls substituiertem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, Phenyl oder Naphthyl, wobei die 4 zuletzt genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können;
- 5 R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Halogencycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkadienyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogencycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkinyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkinyl; oder
- 10 R<sup>14</sup> zusammen mit R<sup>15</sup> und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für fünf- bis achthgliedriges Heterocycl, welches über N gebunden ist und gegebenenfalls 1, 2 oder 3 weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthält und gegebenenfalls substituiert ist;
- 15 n steht für 1, 2, 3 oder 4;
- A CH, C-L oder N;
- 20 B CH, C-L oder N;
- L ist bzw. sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl;
- 25 L<sup>1</sup> ist ausgewählt ist unter Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl;
- X ist ausgewählt ist unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl.

Besonders bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel IV sind 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 6-(3,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-(4-tert-Butyl-phenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-2,7-diamin, 6-Ethyl-5-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Ethyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin,

6-Octyl-5-propyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Methoxymethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 6-Octyl-5-trifluormethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin, 5-Trifluormethyl-6-(3,5,5-trimethyl-hexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamin und deren landwirtschaftlich geeigneten Salze.

5

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen umfassen diese eine Kombination aus wenigstens zwei Wirkstoffen, insbesondere wenigstens zwei Fungizide. Speziell handelt es sich bei der Wirkstoffkombination um eine Kombination von wenigstens einem Conazolfungizid, speziell Epoxiconazol mit wenigstens einem Strobilurin, insbesondere Pyraclostrobin, und gegebenenfalls einem weiteren Wirkstoff, z. B. Fenpropidin; um eine Kombination von zwei verschiedenen Conazolfungiziden, speziell Epoxiconazol mit wenigstens einem weiteren, von Epoxiconazol verschiedenen Conazolfungizid, insbesondere mit einem Conazolfungizid, das unter Prochloraz, Cyproconazol, Fluquinconazol, Hexaconazol, Metconazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Tebuconazol und Triticonazol und speziell Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol ausgewählt ist; sowie um eine Kombination von wenigstens einem 6-Aryl-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]-pyrimidinen, insbesondere einem Wirkstoff der allgemeinen Formel (IV), speziell 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin mit wenigstens einem anderen fungiziden Wirkstoffen, speziell mit einem oder mehreren Conazolfungiziden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen wie Chlorfenapyr, von Pyrethroiden wie Bifenthrin, Cyfluthrin, Cycloprothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Esfenvalerate, Ethofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Cyhalothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Tralomethrin, alpha-Cypermethrin, Zeta-Cypermethrin und Permethrin, von Neonicotinoiden und von Semicarbazonen wie Metaflumizone.

30

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft demnach auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Stabilisierung bzw. Solubilisierung von Insektiziden, insbesondere von Arylpyrrolen, von Pyrethroiden, von Neonicotinoiden und von Metaflumizone, in wässriger Phase.

35

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Wirkstoffformulierungen, insbesondere wässriger Wirkstoffformulierungen von pharmazeutischen Wirkstoffen und Pro-Drugs. Hierzu zählen Benzodiazepine, Antihypertensiva, Vitamine, Cytostatika - insbesondere Taxol, Anästhetika, Neuroleptika, Antidepress-

siva, Antibiotika, Antimykotika, Fungizide, Chemotherapeutika, Urologika, Thrombozytenaggregationshemmer, Sulfonamide, Spasmolytika, Hormone, Immunglobuline, Sera, Schilddrüsentherapeutika, Psychopharmaka, Parkinsonmittel und andere Antihyperkinetika, Ophthalmika, Neuropathiepräparate, Calciumstoffwechselregulatoren, Muskelrelaxantia, Narkosemittel, Lipidsenker, Lebertherapeutika, Koronarmittel, Kardiaka, Immuntherapeutika, regulatorische Peptide und ihre Hemmstoffe, Hypnotika, Sedativa, Gynäkologika, Gichtmittel, Fibrinolytika, Enzympräparate und Transportproteine, Enzyminhibitoren, Emetika, Durchblutungsfördernde Mittel, Diuretika, Diagnostika, Corticoide, Cholinergika, Gallenwegstherapeutika, Antiasthmatica, Broncholytika, Beta-rezeptorenblocker, Calciumantagonisten, ACE-Hemmer, Arteriosklerosemittel, Antiphlogistika, Antikoagulantia, Antihypotonika, Antihypoglykämika, Antihypertonika, Antifibrinolytika, Antiepileptika, Antiemetika, Antidota, Antidiabetika, Antiarrhythmika, Anti-anämika, Antiallergika, Anthelminthika, Analgetika, Analeptika, Aldosteronantagonisten, Abmagerungsmittel. Beispiele für geeignete pharmazeutische Wirkstoffe sind die insbesondere die in den Absätzen 0105 bis 0131 der US 2003/0157170 genannten Wirkstoffe.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von kosmetischen Wirkstoffen, insbesondere von kosmetischen Ölen und Fetten wie Erdnussöl, Jojobaöl, Kokosnussöl, Mandelöl, Olivenöl, Palmöl, Ricinusöl, Sojaöl oder Weizenkeimöl, ätherische Öle wie Latschenkiefernöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Fichtennadelöl, Kiefernadelöl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamottöl, Terpentinöl, Melissenöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamonöl, Campheröl etc. oder für Mischungen aus diesen Ölen.

Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere zur Herstellung von Zubereitungen, insbesondere wässriger Zubereitungen von Nahrungsergänzungsmitteln wie wasserunlöslichen Vitaminen und Provitaminen wie Vitamin A, Vitamin A-Acetat, Vitamin D, Vitamin E, Tocopherol-Derivate wie Tocopherolacetat, Coenzym Q10 und Vitamin K.

Dementsprechend eignen sich die erfindungsgemäßen Kammpolymere auch zur Stabilisierung der vorgenannten Wirkstoffe in wässriger Phase.

Beispiele für Effektstoffe, die als erfindungsgemäße Wirkstoffformulierung formuliert werden können, sind:

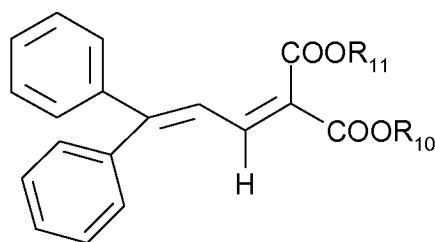
Farbstoffe: z. B. die in DE-A 102 45 209 beschriebenen Farbstoffe sowie die gemäß Colour-Index als Disperse-Farbstoffe und als Solvent-Farbstoffe bezeichneten Verbin-

dungen, die auch als Dispersionsfarbstoffe bezeichnet werden. Eine Zusammenstellung geeigneter Dispersionsfarbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S. 155-165 (siehe auch Bd. 7, S. 585ff - Anthrachinonfarbstoffe; Bd. 8, S. 244ff - Azofarbstoffe; Bd. 9, S. 313ff - Chinophthalonfarbstoffe). Auf diese Literaturstelle und die darin genannten Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe und Solvent-Farbstoffe umfassen verschiedenste Farbstoffklassen mit unterschiedlichen Chromophoren, beispielsweise Anthrachinonfarbstoffe, Monoazo- und Disazofarbstoffe, Chinophthalone, Methin- und Azamethinfarbstoffe, Naphthalimidfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe und Nitrofarbstoffe. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe sind die Dispersionsfarbstoffe der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Disperse Yellow 1 - 228, C. I. Disperse Orange 1 - 148, C. I. Disperse Red 1 - 349, C. I. Disperse Violet 1 - 97, C. I. Disperse Blue 1 - 349, C. I. Disperse Green 1 - 9, C. I. Disperse Brown 1 - 21, C. I. Disperse Black 1 - 36. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Solvent-Farbstoffe sind die Verbindungen der folgenden Colour-Index Liste: C. I. Solvent Yellow 2 - 191, C. I. Solvent Orange 1 - 113, C. I. Solvent Red 1 - 248, C. I. Solvent Violet 2 - 61, C. I. Solvent Blue 2 - 143, C. I. Solvent Green 1 - 35, C. I. Solvent Brown 1 - 63, C. I. Solvent Black 3 - 50. Erfindungsgemäß geeignete Farbstoffe sind weiterhin Derivate des Naphthalins, des Anthracens, des Perylens, des Terylens, des Quarterylens, sowie Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe, Perinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Phthalocyanin- und Naphthalocyaninfarbstoffe; und

UV-Absorber: insbesondere Verbindungen aus den nachfolgend genannten Gruppen a bis g

- a) 4,4-Diarylbutadiene,
- b) Zimtsäureester,
- c) Benzotriazole,
- d) Hydroxybenzophenone,
- e) Diphenylcyanacrylate,
- f) Oxamide,
- g) 2-Phenyl-1,3,5-triazine.

Zur Gruppe a) der 4,4-Diarylbutadiene zählen beispielsweise Verbindungen der Formel A.



(A)

Die Verbindungen sind aus der EP-A-916 335 bekannt. Die Substituenten R<sub>10</sub> und/oder R<sub>11</sub> bedeuten bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl.

5

Zur Gruppe b) der Zimtsäureester zählen beispielsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-isoamylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl-cinnamat, Methyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat.

10

Zur Gruppe c) der Benzotriazole zählen beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; das Produkt der Veresterung von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl und Gemische davon.

30

Zur Gruppe d) der Hydroxybenzophenone zählen beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzo-



phenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2-Hydroxy-3-carboxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-bissulfonsäure und deren Natriumsalz.

Zur Gruppe e) der Diphenylcyanacrylate zählen beispielsweise Ethyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3035 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist, 2-Ethylhexyl-2-cyan-3,3-diphenylacrylat, das beispielsweise im Handel als Uvinul® 3039 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, erhältlich ist und 1,3-Bis-[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propan, das beispielsweise im Handel unter dem Namen Uvinul® 3030 der Fa. BASF AG, Ludwigshafen erhältlich ist.

Zur Gruppe f) der Oxamide zählen beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxyoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxyoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxyoxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxyoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxyoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxy disubstituierten Oxaniliden.

Zur Gruppe g) der 2-Phenyl-1,3,5-triazine zählen beispielsweise 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine wie 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in fester Form oder in flüssiger Form formuliert sein. Je nach Ausgestaltung können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch Hilfsmittel und/oder Träger enthalten, wie sie in Pflanzenschutzmitteln oder in Mitteln für den Materialschutz üblich sind. Zu den Hilfsmitteln zählen insbesondere konventionelle oberflächenaktive Substanzen und sonstige im Pflanzen- und Materialschutz übliche Additive und Trägerstoffe, die fest oder flüssig sein können. Zu den oberflächenaktiven Substanzen zählen insbesondere Tenside, insbesondere solche, die Netzmitteleigenschaften haben. Zu den sonstigen Hilfsmitteln (Additive) zählen insbesondere Verdickungsmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Frostschutzmittel, Stabilisierungsmittel, Anticaking-Mittel bzw. Rieselhilfsmittel und Puffer.

Prinzipiell brauchbare konventionelle oberflächenaktive Substanzen sind anionische, nichtionische und amphotere Tenside, einschließlich Polymer-Tenside, wobei das Molekulargewicht der Tenside typischerweise einen Wert von 2000 Dalton und insbesondere 1000 Dalton nicht überschreiten wird (Zahlenmittel).

Zu den anionischen Tensiden gehören beispielsweise Carboxylate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, z. B. Kaliumstearat, die üblicherweise auch als Seifen bezeichnet werden; Acylglutamate; Sarkosinate, z. B. Natriumlauroylsarkosinat; Taurate; Methylcellulosen; Alkylphosphate, insbesondere Mono- und Diphosphorsäurealkylester; Sulfate, insbesondere Alkylsulfate und Alkylethersulfate; Sulfonate, weitere Alkyl- und Alkylarylsulfonate, insbesondere Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin- und Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäuren, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren, Phenol- und/oder Phenolsulfonsäuren mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Harnstoff, Mono- oder Dialkylbernsteinsäureestersulfonate; sowie Eiweißhydrolysate und Lignin-Sulfitablaugen. Die zuvor genannten Sulfonsäuren werden vorteilhafterweise in Form ihrer neutralen oder gegebenenfalls basischen Salze verwendet.

Zu den nichtionischen Tensiden gehören beispielsweise:

- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate, insbesondere Ethoxylate und Propoxylate mit Alkoxilierungsgraden von üblicherweise 2 bis 100 und insbesondere 3 bis 50, z. B. Alkoxylate von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkanolen oder Alk(adi)enolen, z. B.

von iso-Tridecylalkohol, Laurylalkohol, Oleylalkohol oder Stearylalkohol sowie deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester z.B. deren Acetate;

- alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
- 5 - Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
- Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Tributylphenolpolyoxyethylenether,
- Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanolamidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
- 10 - Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
- Alkylmethylsulfoxide,
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.

15

Zu den amphoteren Tensiden gehören beispielsweise Sulfobetaine, Carboxybetaine und Alkyldimethylaminoxide, z. B. Tetradecyldimethylaminoxid.

- Weitere Tenside, die hier beispielhaft genannt werden sollen, sind Perfluortenside,
- 20 Silikontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, z. B. N-Lauroylglutamat.

- Sofern nicht spezifiziert, handelt es sich bei den Alkylketten der oben aufgeführten Tenside um lineare oder verzweigte Reste mit üblicherweise 6 bis 30 und insbesondere
- 25 8 bis 20 Kohlenstoffatomen.

- In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 3 Gew.-%, z. B. 0,01 bis 5 Gew.-% oder 0,1 bis 3 Gew.-% an
- 30 konventionellen oberflächenaktiven Substanzen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Kammpolymer.

- Je nach Anwendung kann es jedoch von Vorteil sein, wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen mit oberflächenaktiven Substanzen formuliert werden. Dann
- 35 liegt der Anteil an konventioneller oberflächenaktiver Substanz häufig im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff und Kammpolymer, bzw. im Bereich von 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 50 Gew.-% und speziell im Bereich von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der formulierten Zubereitung.

Auch wenn ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ihr geringer Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen ist, kann es für einige Anwendungen erwünscht sein, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit organischen Lösungsmitteln, Ölen und Fetten, vorzugsweise solchen Lösungsmitteln oder Ölen und Fetten, die umweltverträglich oder biokompatibel sind, z. B. die vorgenannten mit Wasser mischbaren Lösungsmittel oder Lösungsmittel, Ölen oder Fetten die mit Wasser nicht oder nur sehr begrenzt mischbar sind, abzumischen. Hierzu zählen z. B.:

- 10 • Paraffinöle, aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Xylole, Solvesso 100, 150 oder 200, und dergleichen,
- Phenole und Alkylphenole, z. B. Phenol, Hydrochinon, Nonylphenol, etc.
- Ketone mit mehr als 4 C-Atomen wie Cyclohexanon, Isophoron, Isophoron, Acetophenon, Acetonaphthon,
- 15 • Alkohole mit mehr als 4 C-Atomen wie acetylierter Lanolinalkohol, Cetylalkohol, 1-Decanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, Isooctadecanol, Isopropylalkohol, Oleylalkohol, Benzylalkohol,
- Carbonsäureester, z. B. Adipinsäuredialkylester wie Adipinsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Phthalsäuredialkylester wie Phthalsäurebis(2-ethylhexyl)ester, Essigsäurealkylester (auch verzweigte Alkylgruppen) wie Ethylacetat und Acetoessigsäureethylester, Stearate wie Butylstearat, Glycerinmonostearat, Citrate wie Acetyltributylcitrat, weiterhin Cetyloctanoat, Methyloleat, Methyl-p-hydroxybenzoat, Methyltetradecanoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Methylbenzoat, Milchsäureester wie Isopropylactat, Butylactat und 2-Ethylhexyllactat,
- 20 • Pflanzenöle wie Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl und Derivate davon wie z. B. oxydiert, Kokusnussöl, Lebertran, Maiskeimöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Olivenöl, Erdnussöl, Färberdistelöl, Sesamsamenöl, Grapefruitöl, Basilikumöl, Aprikosenöl, Ingweröl, Geranienöl, Orangenöl, Rosmarinenöl, Macadamiaöl, Zwiebelöl, Mandarinenöl, Kiefernöl, Sonnenblumenöl,
- 25 • hydrogenierte Pflanzenöle wie hydrogeniertes Palmöl, hydrogeniertes Rapsöl, hydrogeniertes Sojabohnenöl,
- tierische Öle wie Schweinefettöl, Fischöle,
- Dialkylamide mittel bis langkettiger Fettsäuren z. B. Hallcomide sowie
- Pflanzenölester wie Rapsölmethylester.

35

Geeignete Verdicker sind Verbindungen, die wässrigen Zusammensetzungen ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Hier sind beispielsweise Polysaccharide wie Xanthan (Kelzan® der Fa. Kelco; Rhodopol® 23 von Rhone Poulenc; oder Veegum® der

Firma R.T. Vanderbilt) sowie anorganische Schichtminerale wie Attaclay® (Firma Engelhardt) zu nennen, wobei Xanthan bevorzugt verwendet wird.

5 Als für die erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z. B. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

10 Bakterizide können zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegen Befall mit Mikroorganismen zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich typischerweise um Isothiazolon-Verbindungen, z. B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 5-Chlor-2-methylisothiazol-3-on, 2-Methylisothiazol-3-on oder 2-Octylisothiazol-3-on, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Proxel® der Fa. Arch Chemical Inc., Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm & Haas erhältlich  
15 sind.

Geeignete Frostschutzmittel sind organische Polyole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin. Diese werden in wässrigen Formulierungen eingesetzt, üblicherweise in Mengen von nicht mehr als 20 Gew.-%, z. B. 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere  
20 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Wirkstoffzubereitung.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Zubereitung, Puffer zur pH-Wert Regulation der Zubereitung oder der verdünnten Applikationsform enthalten, wobei  
25 sich die Menge und Art des eingesetzten Puffers nach den chemischen Eigenschaften und der Menge der Wirkstoffe und des Kammpolymers richtet. Beispiele für Puffer sind Alkalisalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren wie z. B. Phosphorsäure, Borsäure, Essigsäure, Propionsäure, Citronensäure, Fumarsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

30 Beispiele für Rieselhilfsmittel sind insbesondere Kieselsäure, speziell pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure sowie Calciumcarbonat und Magnesiumstearat. Die Menge an Rieselhilfsmittel beträgt, sofern vorhanden, typischerweise bis 5 Gew.-%, insbesondere bis 2 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 5 Gew.-% oder 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf  
35 das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Als Trägerstoffe kommen grundsätzlich alle flüssigen und festen Substanzen in Betracht, die üblicherweise in Formulierungen für den Pflanzenschutz oder Materialschutz, insbesondere in Formulierungen von Fungiziden zum Einsatz kommen und die

typischerweise chemisch inert sind. Flüssige Trägerstoffe sind insbesondere Wasser sowie Mischungen von Wasser mit organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln. Feste Trägerstoffe sind z. B. Silikate und Alumosilikate einschließlich Bolus, Löß, Tone und Tonerden, z. B. Phyllosilikate und Tektosilikate wie Montmorillonit, Hektorit, Saponit, Beidellit, Sauconit, Bentonit, Talk, Kaolin, Attapulgit, weiterhin amorphe Silikate und Kieselsäuren wie Kieselgele, Kieselgur, z. B. in Form von Diatomeenerde, Fällungskieselsäure, künstliche Silikate und Alumosilikate wie Zeolithe, weiterhin Kalkstein, Kalk, Kreide, Dolomit, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe. Vorzugsweise sind die festen Trägerstoffe in Wasser löslich oder dispergierbar.

Je nach Art des enthaltenen Wirkstoffs bzw. Effektstoffs können die erfindungsgemäßen Wirkstoff- bzw. Effektstoffformulierungen in an sich mitkonventionellen Formulierungen des jeweiligen Wirk- bzw. Effektstoffs vergleichbarer Weise eingesetzt werden. Beispielsweise können Wirkstoffformulierungen, die wenigstens einen insektiziden, akariziden oder nematiziden Wirkstoff enthalten, zur Bekämpfung von schädlichen Arthropoden, z. B. Insekten oder Akariden oder Nematoden eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen wenigstens einen fungiziden Wirkstoff enthalten, können sie zur Bekämpfung von Schadpilzen eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen einen herbiziden Wirkstoff enthalten, können sie zur Bekämpfung von Ungräsern und dergleichen eingesetzt werden.

Je nach Art des Wirkstoffs werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere zum Schutz von Pflanzen vor einem Befall mit Schadorganismen wie Insekten, Akariden, Nematoden, oder zum Schutz vor einem Befall mit pflanzenpathogenen Pilzen und dergleichen, oder bei der Saatgutbehandlung oder im Materialschutz eingesetzt, beispielsweise zum Schutz von Lignocellulosematerialien wie Holz, vor einem Befall mit Schadinsekten, wie holzerstörenden Käfern, Termiten, Ameisen und dergleichen, oder vor einem Befall mit holzverfärbenden oder holzerstörenden Pilzen.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch in der Kosmetik oder in der Medizin oder in technischen Anwendungen eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Analytik:

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels eines DSC-Gerätes DSC30 der Fa. Mettler bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

- 5 Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (Gerät "Series 1100" der Fa. Agilent) unter Verwendung eines RI-Detektors und einer 5 $\mu$  Mixed-D-Säule der Fa. PL bei 30°C (Säulentemperatur). Als Eluent diente Dimethylformamid, das 0,5 % Lithiumbromid enthält. Die Flussrate betrug 1 ml/min. Die Eichung erfolgte mittels Polymethylmethacrylat-Eichsätzen.

10

#### Herstellung der Kammpolymere

- In den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 wurde ein Ester der Methacrylsäure mit einem Methylpolyethylenglykol (im Folgenden Polyethylenglykolmethylethermethacrylat) eingesetzt, wobei der Ester ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 1100 Dalton aufwies. Dies entspricht im Mittel etwa 23 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten in der Polyetherkette.

20

#### Herstellungsbeispiele 1-3

##### Allgemeine Herstellungsvorschrift 1:

- In einem Synthesereaktor AutoPlant A100 der Fa. Chemspeed® wurden je Reaktionsgefäß 15 ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt und auf 95 °C erwärmt. Hierzu wurden unter Rühren und Beibehaltung der Temperatur parallel innerhalb von 180 min Zulauf 1, sowie - zeitgleich mit Zulauf 1 startend - innerhalb von 195 min Zulauf 2 zudosiert. Nach Beendigung der Zuläufe wurde weitere 60 min bei 95 °C nachpolymerisiert.

30

#### Herstellungsbeispiel 1: Kammpolymer K1

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 7,0 g Methylmethacrylat, 3,5 g n-Butylacrylat und 10,5 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.  
Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

- 35 Herstellungsbeispiel 2: Kammpolymer K2

Zulauf 1: Mischung bestehend aus 3,5 g Laurylacrylat, 7,0 g Methylmethacrylat und 10,5 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.  
Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

## Herstellungsbeispiel 3: Kammpolymer K3

5 Zulauf 1: Mischung bestehend 14,0 g Methylmethacrylat und 7,0 g Polyethylenglykolmethylethermethacrylat, gelöst in DMF auf 49 ml.

Zulauf 2: 0,63 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 6 ml.

## Herstellungsbeispiele 4 bis 6

## 10 Allgemeine Herstellungsvorschrift 2:

In einem Synthesereaktor Accelerator™ SLT100 der Fa. Chemspeed® wurde je Reaktionsgefäß 6,72 ml von Monomerlösung 1 mit 0,21 ml von Initiatorlösung 2 versetzt. Anschließend wurde der Ansatz unter Schütteln 4 h auf 95 °C erhitzt, bevor weitere  
15 0,07 ml von Initiatorlösung 2 zugegeben und die Polymerisation innerhalb von 2 h bei 95 °C abgeschlossen wurde.

## Herstellungsbeispiel 4: Kammpolymer K4

20 Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 300 mg Methylmethacrylat, 150 mg 1-Vinyl-2-pyrrolidon und 450 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in DMF auf 8,64 ml.

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.  
25

## Herstellungsbeispiel 5: Kammpolymer K5

Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 300 mg Methylmethacrylat, 300 mg N-Vinylcaprolactam und 300 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in  
30 DMF auf 8,64 ml.

Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

## Herstellungsbeispiel 6: Kammpolymer K6

35 Monomerlösung 1: Mischung bestehend aus 150 mg Acrylsäure 450 mg 2-Phenoxyethylacrylat und 300 mg Polyethylenglykolmethylethermethacrylat gelöst in DMF auf 8,64 ml.



Initiatorlösung 2: 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) gelöst in DMF auf 1,00 ml.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele der Kammpolymere K7 bis K11 wurden unter Verwendung der Herstellungsvorschriften 1 erhalten.

Tabelle 1:

Bsp.	Monomer Ma		Monomer Mb		Monomer Mc		M <sub>w</sub>
	Typ	Menge	Typ	Menge	Typ	Menge	
K7	B	50	A	50	-	-	
K8	B	67	A	33	-	-	
K9	C	50	A	33	D	17	
K10	B	50	A	33	D	17	
K11	B	33	A	50	D	17	

Die Mengenangabe erfolgt in Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren M

A Polyethylenglykolmonoethylethermethacrylat

B Methylmethacrylat

5 C Butylacrylat

D Acrylsäure

### Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffformulierungen

#### 10 Allgemeine Herstellungsverfahren für feste Wirkstoffformulierungen

In einer Lösung des erfindungsgemäßen Kammpolymers (30 g) in DMF (70 g) wurde der Wirkstoff oder das Wirkstoffgemisch (Gesamtmenge 10 g) gelöst. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Temperatur von 80°C, wobei man eine feste

15 homogene Masse erhielt, die keine kristallinen Bestandteile aufwies.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Wirkstoffformulierungen wurden unter Verwendung der allgemeinen Herstellungsverfahren bereitgestellt.

#### 20 Tabelle 2:

Beispiel	Wirkstoff 1	Menge	Wirkstoff 2	Menge	Polymer	Menge
Z1	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K7	75
Z2	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K8	75
Z3	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K9	75
Z4	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K10	75
Z5	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazol	10	K11	75
Z6	Metconazol	25	-	-	K7	75
Z7	Metconazol	25	-	-	K8	75
Z8	Metconazol	25	-	-	K9	75
Z9	Metconazol	25	-	-	K10	75
Z10	Metconazol	25	-	-	K11	75
Z11	Epoxiconazol	25	-	-	K7	75

Beispiel	Wirkstoff 1	Menge	Wirkstoff 2	Menge	Polymer	Menge
Z12	Epoxiconazol	25	-	-	K8	75
Z13	Epoxiconazol	25	-	-	K9	75
Z14	Epoxiconazol	25	-	-	K10	75
Z15	Epoxiconazol	25	-	-	K11	75
Z16	Boscalid	25	-	-	K7	75
Z17	Boscalid	25	-	-	K8	75
Z18	Boscalid	25	-	-	K9	75
Z19	Boscalid	25	-	-	K10	75
Z20	Boscalid	25	-	-	K11	75
Z21	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K7	75
Z22	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K8	75
Z23	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K9	75
Z24	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K10	75
Z25	Pyraclostrobin	15	Metconazol	10	K11	75
Z26	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K7	75
Z27	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K8	75
Z28	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K9	75
Z29	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K10	75
Z30	Epoxiconazol	14	Metconazol	11	K11	75
Z31	CMPTP	25	-	-	K7	75
Z32	CMPTP	25	-	-	K8	75
Z33	CMPTP	25	-	-	K9	75
Z34	CMPTP	25	-	-	K10	75
Z35	CMPTP	25	-	-	K11	75
Z36	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K7	75
Z37	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K8	75
Z38	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K9	75
Z39	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K10	75
Z40	CMPTP	14	Epoxiconazol	11	K11	75

Die Mengenangabe erfolgt in Gew.-% bezogen auf die Summe der Mengen an Wirkstoff und Polymer.

CMPTP            5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

5

Beim Verdünnen der Zubereitungen Z1 bis Z40 mit Wasser auf eine Wirkstoffkonzentration von 64 ppm erhielt man optisch wasserklare Lösungen. Die mittlere Teilchengröße aller Proben lag demnach unterhalb 100 nm.

Anwendungstechnische Prüfung

## Untersuchung der fungiziden Wirkung

- 5 Die jeweilige Wirkstoffformulierungen wurde als Stammlösung mit einer Konzentration von 64 ppm Wirkstoff aufbereitet und anschließend mit Wasser zu der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration verdünnt (Tabelle 3).

- 10 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit einer Sporensuspension des Braunrostes (*Puccinia recondita*) inokuliert. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22 °C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension wurde wie oben beschrieben hergestellt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22 °C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

20

Die Ergebnisse der biologischen Prüfung sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die mit den Kammpolymeren stabilisierte Wirkstoffmischung bei geringen Aufwandmengen eine bessere fungizide Aktivität als kommerzielle Produkte aufweist.

Tabelle 3:

	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]	Befall [%]
Zubereitung: Aufwandmenge [ppm]	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	konv. Suspo- emulsion <sup>1)</sup>
63	0	1	0	0	0	3
32	0	7	4	3	3	17
16	6	17	10	20	17	50

1) Zubereitung der konventionellen Suspoemulsion:

- 5     4,7 Gew.-% Epoxiconazol  
       12,5 Gew.-% Pyraclostrobin  
       29,2 Gew.-% aromatische Lösungsmittel  
       ca. 12 Gew.-% Fettalkoholethoxilat  
       ca. 4 Gew.-% Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat-Natriumsalz
- 10    Verdicker  
       Biozid  
       in 1 l wässriger Formulierung

## Patentansprüche

1. Kammpolymer, erhältlich durch Copolymerisation monoethylenisch ungesättigter Monomere M, umfassend:
  - a) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Ma, ausgewählt unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen und den Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen;
  - b) wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer Mb, ausgewählt unter den Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und den Mono- und Diestern monoethylenisch ungesättigter C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen;wobei die Gesamtmenge der Monomere Ma und Mb wenigstens 60 Gew.-% der das Kammpolymer konstituierenden Monomere M ausmacht.
2. Kammpolymer nach Anspruch 1, wobei wenigstens 50 Gew.-% der die Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole bildenden Wiederholungseinheiten die Formel CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O aufweisen.
3. Kammpolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ole ein Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 2000 aufweisen.
4. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)ol ein Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenglykol-mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkylether ist.
5. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb ausgewählt ist unter Estern monoethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen.
6. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit Poly-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylenether)olen.
7. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Ma ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure und der Me-

thacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkanolen, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkanolen, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen oder Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanolen.

8. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Mb 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
9. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Monomer Ma 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
10. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere M zusätzlich ein oder mehrere Monomere Mc mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 20°C umfassen.
11. Kammpolymer nach Anspruch 10, wobei das Monomer Mc ausgewählt ist unter monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren.
12. Kammpolymer nach Anspruch 10 oder 11, wobei das Monomer Mc 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M ausmacht.
13. Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 2000 bis 500000 Dalton aufweist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Kammpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die radikalische Copolymerisation der Monomere M.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei man Copolymerisation der Monomere M nach der Methode der radikalischen Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchführt.
16. Wirkstoffzusammensetzung, enthaltend
  - i) wenigstens ein Kammpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 13 und
  - ii) wenigstens einen organischen Wirkstoff und/oder Effektstoff, der in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweist.
17. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 16, worin das Kammpolymer in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff, vorliegt.

18. Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 oder 17 in fester Form.
19. Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei der Wirkstoff ausgewählt ist unter fungiziden Wirkstoffen und insektiziden Wirkstoffen.
20. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff ausgewählt ist unter Strobilurinen, Conazolfungiziden und deren Mischungen.
21. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff eine Mischung aus Epoxyconazol und wenigstens einem weiteren Fungizid aus der Gruppe Metconazol, Fluquinconazol und Prothioconazol umfasst.
22. Wirkstoffzusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Wirkstoff eine Mischung aus Epoxyconazol und wenigstens einem weiteren Fungizid aus der Gruppe Strobilurine umfasst.
23. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 22 umfassend das Vermischen des wenigstens einen Effektstoffs und/oder Wirkstoffs mit einer Lösung oder Schmelze des Kammpolymeren.
24. Verwendung von Kammpolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von wässrigen Aufbereitungen von Wirkstoffen und Effektstoffen, die in Wasser bei 25 °C/1013 mbar eine Löslichkeit unterhalb 10 g/l aufweisen, worin die Wirkstoffe/Effektstoffe Teilchengrößen unterhalb 500 nm aufweisen, wobei man das Kammpolymer in einer Menge von 0,3 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 1 Gew.-Teil Wirkstoff bzw. Effektstoff einsetzt.
25. Verfahren zur Herstellung wässriger Wirkstoffaufbereitungen, umfassend das Vermischen einer Wirkstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 22 mit Wasser.



**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C08F290/06 C08F220/18 C08F220/20 C08F222/12 A01N25/10  
A61K47/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/100665 A (ARCH UK BIOCIDES LTD [GB]; HODGE DAVID JOHN [GB]; PEARS DAVID ALAN [GB]) 25 November 2004 (2004-11-25) page 16, lines 31-33; claims 1-19; example 3; table 1 page 17, lines 33-39 page 22, line 28 -----	1, 14, 16, 23, 25
X	US 6 248 805 B1 (NGUYEN KHE C [US] ET AL) 19 June 2001 (2001-06-19) abstract; claims 1-22 column 19, lines 45-53 column 6, lines 26-28; example 6; table 2 -----	1-12, 17, 23-25
X	WO 03/086493 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23 October 2003 (2003-10-23) page 18 - page 19; claims 1, 10, 11, 14-16, 24; example 7; tables 3-5 ----- -/-	1-9, 14, 16, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 Januar 2008

Date of mailing of the international search report

04/02/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, Silvia

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 468 821 A (LUCAST DONALD H [US] ET AL) 21 November 1995 (1995-11-21) column 5, lines 13-22; claims 1-22; examples 1-51; table 1 -----	1-12, 14, 15
X	DATABASE WPI Week 200639 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-380961 XP002465957 & WO 2006/051746 A (SHISEIDO CO LTD) 18 May 2006 (2006-05-18) abstract -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060553

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004100665	A	25-11-2004	EP 1635642 A1	22-03-2006
			JP 2007502320 T	08-02-2007
US 6248805	B1	19-06-2001	AU 1292999 A	24-05-1999
			EP 1027392 A1	16-08-2000
			JP 2003520279 T	02-07-2003
			WO 9923182 A1	14-05-1999
WO 03086493	A	23-10-2003	AT 381355 T	15-01-2008
			AU 2003228392 A1	27-10-2003
			BR 0309109 A	01-02-2005
			CA 2481765 A1	23-10-2003
			CN 1658912 A	24-08-2005
			EP 1494727 A1	12-01-2005
			JP 2005533531 T	10-11-2005
			MX PA04009963 A	13-12-2004
			US 2003203011 A1	30-10-2003
			US 2006039982 A1	23-02-2006
US 5468821	A	21-11-1995	CA 2157296 A1	27-10-1994
			DE 69403473 D1	03-07-1997
			DE 69403473 T2	05-02-1998
			EP 0694045 A1	31-01-1996
			HK 1007752 A1	23-04-1999
			JP 3527241 B2	17-05-2004
			JP 8509019 T	24-09-1996
			US 5407717 A	18-04-1995
			WO 9424177 A1	27-10-1994
WO 2006051746	A	18-05-2006	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08F290/06 C08F220/18 C08F220/20 C08F222/12 A01N25/10  
A61K47/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08F A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/100665 A (ARCH UK BIOCIDES LTD [GB]; HODGE DAVID JOHN [GB]; PEARS DAVID ALAN [GB] 25. November 2004 (2004-11-25) Seite 16, Zeilen 31-33; Ansprüche 1-19; Beispiel 3; Tabelle 1 Seite 17, Zeilen 33-39 Seite 22, Zeile 28	1, 14, 16, 23, 25
X	US 6 248 805 B1 (NGUYEN KHE C [US] ET AL) 19. Juni 2001 (2001-06-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-22 Spalte 19, Zeilen 45-53 Spalte 6, Zeilen 26-28; Beispiel 6; Tabelle 2	1-12, 17, 23-25
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Januar 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, Silvia

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/086493 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) Seite 18 - Seite 19; Ansprüche 1,10,11,14-16,24; Beispiel 7; Tabellen 3-5 -----	1-9,14, 16,23
X	US 5 468 821 A (LUCAST DONALD H [US] ET AL) 21. November 1995 (1995-11-21) Spalte 5, Zeilen 13-22; Ansprüche 1-22; Beispiele 1-51; Tabelle 1 -----	1-12,14, 15
X	DATABASE WPI Week 200639 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2006-380961 XP002465957 & WO 2006/051746 A (SHISEIDO CO LTD) 18. Mai 2006 (2006-05-18) Zusammenfassung -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004100665	A	25-11-2004	EP	1635642 A1	22-03-2006
			JP	2007502320 T	08-02-2007
US 6248805	B1	19-06-2001	AU	1292999 A	24-05-1999
			EP	1027392 A1	16-08-2000
			JP	2003520279 T	02-07-2003
			WO	9923182 A1	14-05-1999
WO 03086493	A	23-10-2003	AT	381355 T	15-01-2008
			AU	2003228392 A1	27-10-2003
			BR	0309109 A	01-02-2005
			CA	2481765 A1	23-10-2003
			CN	1658912 A	24-08-2005
			EP	1494727 A1	12-01-2005
			JP	2005533531 T	10-11-2005
			MX	PA04009963 A	13-12-2004
			US	2003203011 A1	30-10-2003
			US	2006039982 A1	23-02-2006
US 5468821	A	21-11-1995	CA	2157296 A1	27-10-1994
			DE	69403473 D1	03-07-1997
			DE	69403473 T2	05-02-1998
			EP	0694045 A1	31-01-1996
			HK	1007752 A1	23-04-1999
			JP	3527241 B2	17-05-2004
			JP	8509019 T	24-09-1996
			US	5407717 A	18-04-1995
WO 2006051746	A	18-05-2006	WO	9424177 A1	27-10-1994
			KEINE		

Comb polymers and use thereof for the production of active or effective ingredient formulations

#### Description

5

The present invention relates to novel comb polymers, to a process for their manufacture and to the use thereof in the stabilization in an aqueous phase of active or effect substances which are insoluble or sparingly soluble in water. The invention furthermore relates to the use of the comb polymers in the manufacture of active substance formulations or active substance preparations of water-insoluble active or effect substances, in particular of active substances for plant protection.

10

Active substances, i.e. substances which can already display a physiological action even in a low concentration, are frequently applied in the form of aqueous active substance preparations. Thus, for example in plant protection, the active substances used for combatting pests, i.e. plant protection active substances, such as insecticides, acaricides, nematocides, fungicides and herbicides but also growth regulators, are frequently formulated and sold as concentrates, e.g. as aqueous concentrates, such as suspensions or emulsions, but also as solid concentrates, such as powders, dusts or granules. These formulations, before their application, are generally diluted to the desired use level by addition of a large amount of water ("spray mixture"). Also, for pharmaceutically and cosmetically active substances and for food additives, e.g. vitamins, provitamins, and the like, formulations which make it possible to stabilize or solubilize the active substance in an aqueous medium, for example in a liquid foodstuff or in an infusion solution but also in body fluids, have proven to be worthwhile. For effect substances too, i.e. low molecular weight compounds which already display a defined technical action at a low application rate, e.g. colorants and UV stabilizers, formulations are often necessary which make it possible to efficiently stabilize or solubilize the effective substance in an aqueous medium.

20

25

30

A main problem is represented by the generally low solubility in water of the active substances or effect substances, which is frequently less than 10 g/l at 23°C/1013 mbar. Aqueous formulations of such active substances and likewise aqueous ready-for-use preparations are accordingly heterogeneous systems in which the active substance is present as emulsified or dispersed phase in a continuous aqueous phase. Emulsifiers or dispersants are normally used to stabilize these per se metastable systems. However, the stabilizing action thereof is frequently unsatisfactory, so that the separation of the active substance, for example creaming or sedimentation of the active substance, can occur, in particular if the aqueous

35

formulation is stored for a relatively long time at elevated temperature and/or at highly changeable temperatures or in the vicinity of the freezing point. This problem is then particularly pronounced if the active substance has a tendency to crystallize. Solid active substance particles also frequently separate if a formulation comprising the active substance in concentrated form is diluted with water.

Organic solvents are frequently used for the manufacture of formulations of water-insoluble active substances. Thus, water-miscible solvents are frequently used as solubilizing agents, i.e. for increasing the solubility of the active or effect substance in the aqueous phase. In turn, water-immiscible solvents are used to convert into a liquid phase an active substance which is solid at the temperature of use, in which the liquid phase can then be easily emulsified. In contrast to suspensions of the solid active substance, the active substance is dissolved at the molecular level in the solvent droplets in the emulsions and is accordingly, on application, more readily available and frequently more effective. However, the use of relatively large amounts of organic solvents is undesirable, on the basis of the well-known VOC problem, for reasons of health and safety at work, environmental aspects and partly also toxicological reasons.

An additional disadvantage of conventional aqueous active substance formulations is the comparatively large particle size of the active substance particles or active substance droplets suspended or emulsified in the aqueous phase, which is generally several  $\mu\text{m}$ . Aqueous formulations are desirable in which the active substance is present in the most finely divided form possible or, on diluting with water, is converted into a finely divided form, in order, on the one hand, to guarantee uniform distribution in the formulation and accordingly an improved ability to be handled and metered and simultaneously in order to increase the bioavailability of the active substance present in the formulation or in the ready-to-use composition. In this connection, formulations are desirable which, on diluting with water, result in an active substance preparation in which the phase comprising the active substance exhibits mean particle sizes of less than 500 nm and in particular less than 300 nm.

The use of amphiphilic block copolymers for the solubilization or stabilization of water-insoluble active substances in an aqueous vehicle has been proposed on several occasions (see, e.g., WO2005/121201 and the literature cited therein). The term "solubilization" describes a stable uniform distribution of the water-insoluble active or effect substance in the aqueous phase achieved by use of solubilizing substances (auxiliaries), the particles of the disperse active substance phase frequently being so small that they barely scatter visible light and the mixture accordingly appears more or less transparent. The amphiphilic block copolymers in this connection generally exhibit



at least one hydrophilic polymer block and at least one hydrophobic polymer block. The manufacture of the block copolymers disclosed in WO 2005/121201 is comparatively expensive.

- 5 US 4,847,410 and US 4,959,156 disclose the manufacture of copolymers of allyl alcohol alkoxylates and (meth)acrylic acid and propose the use thereof as dispersants.

WO 03/043420 discloses the use of copolymers as adjuvants in the treatment of plants. The copolymers consist of olefins and/or vinyl ethers, and also of ethylenically  
10 unsaturated dicarboxylic acids or dicarboxylic acid derivatives and additional comonomers.

DE 10338437 discloses formulations of agrochemical active substances with adjuvants based on block copolymers which are provided by reaction of (a) modified polyolefins  
15 or oligoolefins with an end group derived from ethylenically unsaturated dicarboxylic acid with (b) polymers obtained by homo- or copolymerization of oxirane or aziridine derivatives.

WO 03/055944 discloses the use of copolymers based on acrylamidomethylpropane-  
20 sulfonic acid (AMPS) as crystallization inhibitor in aqueous suspension concentrates for plant protection.

EP 1 681 923 discloses active substance formulations comprising at least one active substance and at least one random copolymer which can be obtained by radical  
25 polymerization of olefinically unsaturated sulfonic acids with esters or amides of acrylic acid or methacrylic acid.

WO 06/000592 discloses the use of polymers comprising ether groups as solubilizing agents for the manufacture of plant protection compositions, it being possible for the  
30 polymers to be obtained by copolymerization of at least one hydrophobic monomer and at least one allyl alcohol alkoxylate.

However, the polymers disclosed in the state of the art are frequently, with regard to their solubilizing property, not satisfactory for active substances insoluble or sparingly  
35 soluble in water or it is expensive to manufacture them.

It is an object of the present invention to make available substances which make possible effective solubilization in an aqueous medium of active substances which are insoluble or sparingly soluble in water. These substances should be suitable for the

manufacture of formulations which allow effective stabilization of the active substance in the aqueous phase. These substances should in particular also be suitable for making available active substance compositions of water-insoluble active substances which do not exhibit volatile organic substances or which exhibit only a very low content of volatile organic substances. Furthermore, a high stability of the active substance formulations manufactured using these substances is desirable with regard to separation processes on lengthy storage, on addition of electrolyte and on diluting with water. In addition, the substances should be easy to manufacture.

10 This object is achieved, surprisingly, by comb polymers which can be obtained by copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers M, the monomers M comprising:

15 a) at least one monoethylenically unsaturated monomer Ma chosen from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols and the diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols; and

20 b) at least one monoethylenically unsaturated monomer Mb chosen from the esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and the mono- and diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols;

25 and the total amount of the monomers Ma and Mb making up at least 60% by weight, in particular at least 70% by weight and especially at least 80% by weight of the monomers M constituting the comb polymer.

30 The invention accordingly relates to the comb polymers described here and to a process for their manufacture which comprises the radical copolymerization of the monomers M.

35 The comb polymers according to the invention are advantageously suitable for the stabilization in aqueous phase of active and effect substances which are sparingly soluble or insoluble in water and accordingly make possible the manufacture both of aqueous formulations of such active and effect substances and the manufacture of nonaqueous formulations which result, on diluting with water, in an extremely fine distribution of the active substance or effect substance in the aqueous phase. It is possible, by the comb polymers according to the invention and the use thereof, to

40

solubilize in a stable fashion industrially relevant amounts of active or effect substance for the respective application without organic solvents being necessary for this.

5 Another subject matter of the present invention is accordingly the use of the comb polymers described here and subsequently for the stabilization, in an aqueous medium, of active substances and/or effect substances which are sparingly soluble or insoluble in water.

10 The subject matter of the present invention is furthermore the use of the comb polymers described here for the manufacture of formulations of active and effect substances which are insoluble or sparingly soluble in water.

15 The subject matter of the invention is furthermore active or effect substance formulations which comprise at least one active substance and/or effect substance which is sparingly soluble or insoluble in water and at least one comb polymer, as described here and subsequently.

20 An additional subject matter of the present invention is the use of comb polymers according to the invention in the manufacture of aqueous preparations of active substances and effect substances which exhibit a solubility in water at 25°C/1013 mbar of less than 10 g/l.

25 A further subject matter of the present invention is a process for the manufacture of aqueous active substance preparations, which comprises the mixing or diluting of an active substance formulation according to the invention with water.

30 The active or effect substance formulations according to the invention produce, on diluting with water or an aqueous liquid, aqueous preparations of the active or effect substance which comprise an aqueous continuous phase and at least one phase comprising active substance or effect substance with a mean particle size clearly of less than 1 µm, typically of not more than 500 nm, frequently of not more than 400 nm, in particular of not more than 300 nm, particularly preferably of not more than 250 nm, 200 nm or 150 nm and especially of not more than 100 nm, e.g. ranging from 5 to 500 nm or from 5 to 400 nm, frequently ranging from 10 to 300 nm, preferably ranging  
35 from 10 to 250 nm, in particular ranging from 20 to 200 nm or 20 to 150 nm and particularly preferably ranging from 20 to 100 nm. Depending on the type of polymer and the active substance or effect substance, and depending on the ratios of concentrations, the aggregates can even be so small that they are no longer present in the form of detectable discrete particles (particle size < 20 nm, < 10 nm or < 5 nm).

The particle sizes given here and below are weight-average particle sizes, as can be determined by dynamic light scattering. Methods for this are familiar to a person skilled in the art, for example from H. Wiese in D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen [Aqueous Polymer Dispersions], Wiley-VCH, 1999, Chapter 4.2.1, p. 40ff and the literature cited therein, and also H. Auweter and D. Horn, J. Colloid Interf. Sci., 105 (1985), 399, D. Lilge and D. Horn, Colloid Polym. Sci., 269 (1991), 704, or H. Wiese and D. Horn, J. Chem. Phys., 94 (1991), 6429.

Active substances in the sense of the present invention are chemically defined substances which, in an organism, selectively give rise to an action or a reaction, generally even when applied in small amounts. Effect substances are chemically defined substances which selectively bestow a property on inanimate matter, generally even when applied in small amounts. Since an action on organisms brought into contact with the inanimate material can result indirectly or directly from this property, the terms "active substance" and "effect substance" are frequently used synonymously, also in the context of this patent application. Active or effect substances in the sense of this invention are in particular organic compounds with a defined molecular composition (empirical formula) and a molecular weight which is typically not more than 2000 daltons, in particular not more than 1000 daltons, and preferably ranging from 100 to 1000 daltons and especially ranging from 150 to 500 daltons. In this connection, sparingly soluble means a solubility of the active or effect substance in water of less than 10 g/l, frequently of less than 5 g/l and in particular of less than 1 g/l and especially of less than 0.1 g/l, at 25°C and 1013 mbar.

The active or effect substance formulations according to the invention can be solid, pasty or liquid.

The terms "aqueous medium" and "aqueous phase" comprise, here and subsequently, water, aqueous mixtures of water with up to 10% by weight, based on the mixture, of organic solvents which are miscible with water, and solutions of solids in water or in aqueous mixtures. Examples of water-miscible solvents comprise C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-ketones, such as acetone and methyl ethyl ketone, cyclic ethers, such as dioxane and tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol or tert-butanol, polyols and the mono- and dimethyl ethers thereof, such as glycol, propanediol, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether or glycerol, furthermore C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-nitriles, such as acetonitrile and propionitrile, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, formamide, acetamide, dimethylacetamide, butyrolactone,

2-pyrrolidone and N-methylpyrrolidone.

The term "active substance formulation" is used, here and subsequently, synonymously with the term "formulation", i.e. in the sense of a composition which comprises the active substance in concentrated form and which, for application, is, if appropriate, diluted with water or aqueous liquids to the desired use concentration.

The formulations according to the invention, but also the active substance preparations obtained by diluting a formulation according to the invention with water, are distinguished by an extremely high stability with regard to phase separations. They can be stored without phase separation over a relatively lengthy period of time of several months, even at elevated temperature and/or with strongly varying temperatures. Furthermore, concentrated formulations can also be diluted with water without problems, without phase separation phenomena, such as coagulation, crystallization, flocculation or sedimentation, arising. In addition, the compositions according to the invention (i.e. aqueous formulations and aqueous active or effect substance preparations) exhibit a high tolerance with regard to electrolytes. Moreover, because of the extremely fine distribution, corresponding to the very low apparent particle diameter of the active substance and/or effect substance aggregates, the activity of the active substances or the action of the effect substances is increased in comparison with conventional formulations. An additional advantage is that the active substance formulations according to the invention can also be formulated with little solvent (content of volatile solvents < 10% by weight, based on the weight of the active substance formulation) or even with no solvent (content of volatile solvents < 1% by weight, based on the weight of the active substance formulation).

An additional advantage of the comb polymers according to the invention is to be seen in that, with their help, active substances in solid form can be formulated and these solid or pasty formulations can be diluted with water, the active substances being obtained in the abovementioned particle sizes.

In the context of the present invention, the expression "C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl" is used for a linear or branched alkyl group exhibiting 1 to 20 carbon atoms, e.g. for C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl and for pentyl, hexyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, heptyl, octyl, 1-methylheptyl, 2-methylheptyl, 2,4,4-trimethylpentan-2-yl, 2-ethylhexyl, 1-ethylhexyl, nonyl, isononyl, decyl, 1-methylnonyl, 2-propylheptyl and the like. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl is a linear or branched alkyl group exhibiting 1 to 4 carbon atoms, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, 2-butyl, 2-methylpropan-1-yl or tert-butyl.

The expression "cycloalkyl" comprises, in the sense of the present invention, both unsubstituted and substituted cycloalkyl groups, preferably C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl groups, such as cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl. These can, in the case of a substitution, generally carry 1, 2, 3, 4 or 5 substituents, preferably 1, 2 or 3 substituents and particularly preferably 1 substituent. Preferably, these substituents are chosen from alkyl, alkoxy and halogen.

The expression "phenylalkyl" comprises, in the sense of the present invention, linear or branched alkyl groups, in particular linear alkyl groups, which are substituted by an optionally substituted phenyl group, this phenyl group carrying, in the case of a substitution, generally 1, 2, 3, 4 or 5 substituents, preferably 1, 2 or 3 substituents and particularly preferably one substituent, preferably chosen from alkyl, alkoxy, trifluoromethyl, di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, nitro, cyano or halogen. In particular, the phenyl group in phenylalkyl is unsubstituted.

The expression "phenoxyalkyl" comprises, in the sense of the present invention, linear or branched alkyl groups, in particular linear alkyl groups, which are substituted by an optionally substituted phenoxy group via the oxygen atom of the phenoxy group, this phenoxy group carrying, in the case of a substitution, generally 1, 2, 3, 4 or 5 substituents, preferably 1 or 2 substituents, preferably chosen from alkyl, alkoxy, carboxyl, trifluoromethyl, sulfonate (SO<sub>3</sub>-), amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, nitro, cyano or halogen. In particular, the phenoxy group in phenoxyalkyl is unsubstituted.

The preferred meanings (or meanings given as frequently or in particular), particularly preferred meanings and specific meanings given here and below with regard to the comb polymers, in particular type and constituent amounts of monomers in the comb polymers, the molecular weight thereof, and also with regard to the formulations and active or effect substance preparations, in particular with regard to the type of the formulation, the type of the active or effect substances, the concentration thereof in the formulations according to the invention, particle sizes, mass ratios of comb polymer to active or effect substance, type and amount of additives, and the like, are to be understood fundamentally independently of one another, preferably though in any combination (i.e. in combination of two or more or all of these meanings). That is, combinations of two or more or all of these meanings represent preferred, particularly preferred and specific embodiments of the invention.

The esters of monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 carbon atoms include, for example, the esters of acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid

and isocrotonic acid. The diesters of monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids with 4 to 8 carbon atoms include, for example, the diesters of maleic acid, fumaric acid and itaconic acid.

- 5 Preference is given to esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and, among these, in particular to the esters of acrylic acid and methacrylic acid.

The diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids include in particular the esters of fumaric acid, itaconic acid and maleic acid.

10

- Preference is given to the monomers Ma chosen from esters of acrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkanols, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, 2-butyl acrylate, isobutyl acrylate, tert-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, decyl acrylate, lauryl acrylate and stearyl acrylate, esters of acrylic acid with C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, such as cyclohexyl acrylate, esters of acrylic acid with phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as benzyl acrylate, 2-phenylethyl acrylate and 1-phenylethyl acrylate, esters of acrylic acid with phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as 2-phenoxyethyl acrylate, the esters of methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkanols, such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, 2-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, decyl methacrylate, lauryl methacrylate and stearyl methacrylate, esters of methacrylic acid with C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, such as cyclohexyl methacrylate, esters of methacrylic acid with phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as benzyl methacrylate, 2-phenylethyl methacrylate and 1-phenylethyl methacrylate, and esters of methacrylic acid with phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as 2-phenoxyethyl methacrylate.
- 15
- 20
- 25

- In a particularly preferred embodiment, the monomers Ma comprise to at least 80%, based on the total amount of the monomers Ma, and in particular exclusively, esters of acrylic acid and/or methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkanols. In a very particularly preferred embodiment, the monomers Ma comprise to at least 80%, based on the total amount of the monomers Ma, and in particular exclusively, esters of acrylic acid and/or methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanols, especially methyl acrylate, methyl methacrylate and/or butyl acrylate. In a likewise very particularly preferred embodiment, the monomers Ma comprise to at least 80%, based on the total amount of the monomers Ma, and in particular exclusively, a mixture of at least one monomer Ma(1), which is chosen from esters of acrylic acid and methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkanols, especially methyl acrylate, methyl methacrylate and/or butyl acrylate, with at least one monomer Ma(2), which is chosen from esters of acrylic acid and methacrylic acid with C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, especially lauryl acrylate, stearyl acrylate, lauryl methacrylate and/or stearyl
- 30
- 35

methacrylate, and esters of acrylic acid and methacrylic acid with phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as 2-phenoxyethyl acrylate and 2-phenoxyethyl methacrylate.

5 Preferably, the proportion of monomers Ma, based on the total monomer amount of the monomers M, is from 10 to 90% by weight, preferably from 20 to 88% by weight and especially from 40 to 85% by weight.

10 The monoethylenically unsaturated monomers Mb are chosen from esters comprising polyether groups, these being formed from a monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acid or C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acid and one, respectively two, poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols.

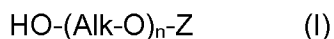
15 The poly(alkylene ether)ols on which the monomers Mb are based are linear or branched, in particular linear. Depending on the degree of branching and the end groups, the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols on which the esters are based can be both monools and polyols, e.g. diols or triols. Monools and diols are preferred, in particular monools.

20 It has proven to be advantageous for at least 50 mol%, in particular at least 80 mol%, particularly preferably 90 mol% and in particular all of the repeat units forming the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols to be CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O. That is, in the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols, the proportion of copolymerized ethylene oxide is at least 50 mol%, in particular at least 80 mol%, particularly preferably 90 mol% and in particular 100 mol%, based on the total amount of all repeat units in the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ol. These  
25 % figures are the number-average values, based on the total amount of polyether groups in the comb polymer.

30 Preference is given to the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols on which the monomers Mb are based chosen from poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene glycol mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl ethers.

In particular, the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols on which the monomers Mb are based exhibit a number-average molecular weight in the range from 200 to 10 000, especially in the range from 800 to 2000.

35 Preference is given to the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols on which the monomers Mb are based chosen from alcohols of the general formula (I)





in which

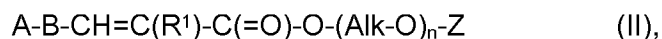
Z is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or benzyl, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl, especially methyl or ethyl,

5 n is an integer, the number-average value of which ranges from 5 to 300, preferably from 5 to 200, in particular from 10 to 100 and especially from 15 to 50,

Alk is C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene, in particular 1,2-ethanediyl and/or 1,2-propanediyl, it being possible for Alk in each repeat unit (Alk-O)<sub>n</sub> each time to be identical or different.

10

Preference is in particular given to monoethylenically unsaturated monomers Mb chosen from esters of the general formula (II)



15

in which

Z is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or benzyl, in particular C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl,

B is a chemical bond or CH<sub>2</sub>, in particular a chemical bond,

20 n is an integer, the mean value of which, based on the comb polymer, ranges from 5 to 300, preferably from 5 to 200, in particular from 10 to 100 and especially from 15 to 50,

Alk is C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene, in particular 1,2-ethanediyl and/or 1,2-propanediyl, it being possible for Alk in each different repeat unit (Alk-O)<sub>n</sub> in each case to be identical or different,

25

R<sup>1</sup> is hydrogen or methyl, in particular methyl, and

A is hydrogen, C(O)OH or C(O)O(Alk'-O)<sub>m</sub>Z',

in which Alk' has one of the meanings given previously for Alk,

Z' has one of the meanings given previously for Z and

30 m has one of the meanings given previously for n,

A being in particular hydrogen.

In view of the use according to the invention, it has proven to be advantageous for the mean number of repeat units Alk-O in the groups (Alk-O)<sub>n</sub> or (Alk'-O)<sub>m</sub>, i.e. the number average of n or m in the formulae (I) and (II), to be at least 5, in particular at least 10  
35 and especially at least 15 and for a value of 200, in particular 100 and especially 50 not to be exceeded. Preferably, the value ranges from 5 to 200, in particular ranges from 10 to 100 and especially ranges from 15 to 50. The mean value of n or m is the number-average value, based on all polyether groups in the comb polymer.

The alkylene parts of the individual repeat units Alk-O or Alk'-O in the groups (Alk-O)<sub>n</sub> or (Alk'-O)<sub>m</sub> can be identical or different. Particularly preferably, Alk-O or Alk'-O is 1,2-ethanediyl or mixtures of 1,2-ethanediyl with 1,2-propanediyl. If the groups (Alk-O)<sub>n</sub> or (Alk'-O)<sub>m</sub> exhibit units Alk-O or Alk'-O differing from one another, these can be arranged randomly or blockwise, a blockwise arrangement being preferred.

If the groups (Alk-O)<sub>n</sub> or (Alk'-O)<sub>m</sub> exhibit different repeat units Alk-O or Alk'-O, it has proven to be advantageous for, on average, at least 50 mol%, e.g. 50 to 99 mol%, in particular at least 80 mol%, e.g. 80 to 99 mol%, and especially at least 90 mol%, e.g. 90 to 98 mol%, of the groups Alk-O or Alk'-O to be CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O. Among these, those mixtures are preferred in which the remaining repeat units Alk-O or Alk'-O are CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O.

In particular, the monomers Mb are chosen from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols. In particular, the monomers Mb are chosen from esters of acrylic acid and methacrylic acid with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols. In particular, the monomers Mb are chosen from the esters of acrylic acid and methacrylic acid with the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols given previously as preferred and especially with the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)monools given as preferred. The monomers Mb chosen from the esters of acrylic acid and methacrylic acid with the poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene glycol mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl ethers given previously as preferred are very particularly preferred. In these preferred and very particularly preferred esters of acrylic acid and methacrylic acid, what has been said previously for the molecular weight of the polyetherols and the type and number of the repeat units is, of course, valid.

The proportion of the monomers Mb, based on the total monomer amount of the monomers M, typically ranges from 10 to 90% by weight, preferably from 12 to 80% by weight and especially from 15 to 60% by weight.

In addition to the monomers Ma and Mb, the monomers M constituting the comb polymer can also comprise additional monomers Mc different from the monomers Ma and Mb. The proportion of the monomers Mc to the total amount of the monomers M preferably makes up not more than 40% by weight, frequently not more than 30% by weight and in particular not more than 20% by weight.

In a preferred embodiment, the monomers comprise from 5% by weight up to 40% by weight, in particular from 5% by weight up to 30% by weight and especially from 5% by

weight up to 20% by weight of the monomers Mc different from the monomers Ma and Mb.

5 The monomers Mc are preferably monoethylenically unsaturated, i.e. they exhibit only one polymerizable ethylenically unsaturated double bond.

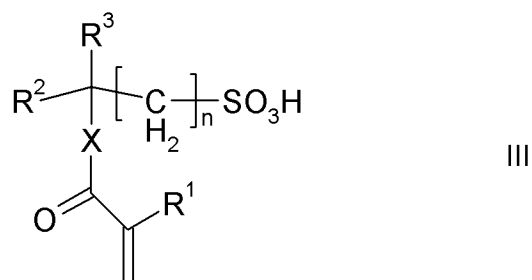
10 The monomers Mc comprise both ionic or ionizable (i.e., acidic or basic) monomers Mc<sup>a</sup> and neutral monomers Mc<sup>b</sup>. Ionic means that the monomers Mc<sup>a</sup> exhibit a functional group which exists in the charged state. Examples of ionic groups are anionic groups, such as carboxylate, sulfonate, phosphonate and phosphate, and cationic groups, in particular quaternary ammonium groups and protonated amino groups, including quaternary and protonated imidazolium groups and pyridinium groups. Ionizable means that the monomers Mc<sup>a</sup> exhibit a functional group which can be converted by protonation (in the case of a basic ionizable group) or by  
15 deprotonation (in the case of an acidic ionizable group) to an ionic group, as mentioned previously.

20 Preferred monomers Mc<sup>a</sup> are chosen from anionic and acidic monomers Mc<sup>a</sup>, in particular from those exhibiting at least one carboxylic acid group or one sulfonic acid group.

25 The preferred monomers Mc<sup>a</sup> include in particular monoethylenically unsaturated monomers with at least one carboxylic acid group, in particular monoethylenically unsaturated mono- and dicarboxylic acids with 3 to 8 carbon atoms, such as acrylic acid, methacrylic acid, vinylacetic acid, crotonic acid, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid and the like, and also the anhydrides of the abovementioned monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids, the proportion of the monomers Mc generally not exceeding 20% by weight and in particular 10% by weight, based on the total amount of monomers M.

30 The monomers Mc<sup>a</sup> furthermore include monoethylenically unsaturated monomers exhibiting at least one sulfonic acid group. Examples of such monomers Mc<sup>a</sup> are styrenesulfonic acid, vinylsulfonic acid, allylsulfonic acid, methallylsulfonic acid and the monomers defined by the following general formula III.

35



In formula III:

- n is 0, 1, 2 or 3, in particular 1 or 2;  
 X is O or NR<sup>5</sup>;  
 5 R<sup>1</sup> is hydrogen or methyl;  
 R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are, independently of one another, hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, in particular hydrogen or methyl; and  
 R<sup>5</sup> is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, in particular hydrogen.
- 10 Examples of monomers Mc<sup>a</sup> of the general formula I are 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, 2-methacrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, 2-acrylamidoethanesulfonic acid, 2-methacrylamidoethanesulfonic acid, 2-acryloyloxyethanesulfonic acid, 2-methacryloyloxyethanesulfonic acid, 3-acryloyloxypropanesulfonic acid and 2-methacryloyloxypropanesulfonic acid. In  
 15 preferred embodiments, the comb polymers do not comprise, copolymerized, any monomer having sulfonic acid groups.

- The monomers Mc<sup>b</sup> include neutral monoethylenically unsaturated monomers which, unlike the monomers Mc<sup>a</sup>, exhibit no ionic or ionizable group. Preference is in particular  
 20 given among these to those monomers Mc<sup>b</sup> which exhibit an increased solubility in water, in particular a solubility of at least 60 g/l at 25°C and 1013 mbar. Such monomers with increased solubility in water or even miscibility in water are known to a person skilled in the art, e.g. from Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Polyacrylates", 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim, 1997. Typical monomers  
 25 Mc<sup>b</sup> are hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters of monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids, in particular of acrylic acid and methacrylic acid, such as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxybutyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxybutyl methacrylate or 4-hydroxybutyl  
 30 methacrylate, furthermore amides of monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids, such as acrylamide or methacrylamide, furthermore acrylonitrile and methacrylonitrile, N-vinyl lactams, such as N-vinylpyrrolidone or N-vinylcaprolactam,

N-vinylamides of aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-monocarboxylic acids, such as N-vinylformamide or N-vinylacetamide, monoethylenically unsaturated monomers carrying urea groups, such as N-vinyl- and N-allylurea, and also imidazolidin-2-one derivatives, e.g. N-vinyl- and N-allylimidazolidin-2-one, N-vinyloxyethylimidazolidin-2-one, N-allyloxyethyl-  
 5 imidazolidin-2-one, N-(2-acrylamidoethyl)imidazolidin-2-one, N-(2-acryloyloxyethyl)imidazolidin-2-one, N-(2-methacrylamidoethyl)imidazolidin-2-one, N-(2-methacryloyloxyethyl)imidazolidin-2-one (= ureido methacrylate), N-[2-(acryloyloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-one, N-[2-(2-acryloyloxyacetamido)-ethyl]imidazolidin-2-one, N-[2-(2-methacryloyloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-one;  
 10 and the like. The monomers Mc<sup>b</sup> are preferably chosen from hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile or N-vinyllactams, the hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid being particularly preferred. In a very particularly preferred embodiment, the monomers Mc<sup>b</sup> comprise to at least 80% by weight, based on the total amount of the monomers  
 15 Mc, at least one hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl ester of acrylic acid and/or methacrylic acid and/or N-vinylcaprolactam.

In a preferred embodiment, the monomers Mc are chosen from the monomers Mc<sup>a</sup>, in particular from monomers Mc<sup>a</sup> with a solubility in water of greater than 60 g/l at 20°C  
 20 and especially from monoethylenically unsaturated monomers with at least one carboxylic acid group. In a specific embodiment, the monomers Mc are chosen from monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids and in particular from monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-monocarboxylic acids and monoethylenically unsaturated  
 25 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-dicarboxylic acids.

In a likewise preferred embodiment, the monomers Mc are chosen from the monomers Mc<sup>b</sup>, in particular from monomers Mc<sup>b</sup> with a solubility in water of greater than 60 g/l at 20°C and especially from amides of acrylic acid and methacrylic acid, the hydroxy-  
 30 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters of acrylic acid and methacrylic acid, and N-vinyllactams, hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters of acrylic acid and/or methacrylic acid and N-vinylcaprolactam being particularly preferred.

Preference is furthermore given according to the invention to comb polymers which  
 35 exhibit a number-average molecular weight M<sub>n</sub> ranging from 2000 to 500 000 daltons, frequently ranging from 5000 to 100 000 daltons and in particular from 10 000 to 50 000 daltons. The weight-average molecular weight generally ranges from 2000 to 1 000 000 daltons, frequently ranges from 3000 to 200 000 daltons, in particular ranges from 4000 to 100 000 daltons and especially ranges from 10 000 to 50 000 daltons.

The ratio  $M_w/M_n$  frequently ranges from 1.1:1 to 10:1, in particular ranges from 1.2:1 to 5:1. The molar masses  $M_w$  and  $M_n$  and the heterogeneity of the comb polymers are determined by size exclusion chromatography (= gel permeation chromatography or just GPC). Commercial poly(methyl methacrylate) (PMMA) standard units can be used as calibration material.

Generally, the comb polymer according to the invention will exhibit a glass transition temperature  $T_g$  ranging from  $-80^\circ\text{C}$  to  $160^\circ\text{C}$  and frequently ranging from  $-40^\circ\text{C}$  to  $+100^\circ\text{C}$ . The term "glass transition temperature  $T_g$ " is understood here to mean the "midpoint temperature" determined according to ASTM D 3418-82 by differential scanning calorimetry (DSC) (cf. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Weinheim, 1992, p. 169, and also Zosel, Farbe und Lack, 82 (1976), pp. 125-134, see also DIN 53765).

In this connection, it proves to be helpful to estimate the glass transition temperature  $T_g$  of the comb polymer with the help of the Fox equation (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II), 1, 123 [1956], and Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (1980), pp. 17-18) from the glass transition temperatures of the respective homopolymers of the monomers M constituting the polymer. The latter are known, e.g., from Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992), p. 169, or from J. Brandrup and E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., J. Wiley, New York, 1989.

An additional subject matter of the present invention relates to a process for the manufacture of the comb polymers according to the invention, which comprises the radical polymerization of the monomers M.

The comb polymers present in the formulations according to the invention can be manufactured according to conventional methods by radical polymerization of the monomers M. The polymerization can be carried out by free radical polymerization or by controlled radical polymerization processes. The polymerization can be carried out using one or more initiators and as solution polymerization, as emulsion polymerization, as suspension polymerization, as precipitation polymerization or as bulk polymerization. The polymerization can be carried out batchwise, semicontinuously or continuously.

The reaction times generally range between 1 and 12 hours. The temperature range in which the reactions can be carried out generally extends from 20 to 200°C, preferably from 40 to 120°C. The polymerization pressure is of secondary importance and can be carried out in the range from standard pressure or slight negative pressure, e.g. > 800 mbar, or under positive pressure, e.g. up to 10 bar, it being possible for higher or lower pressures likewise to be used.

Conventional radical-forming substances are used as initiators for the radical polymerization. Preference is given to initiators chosen from the groups of the azo compounds, of the peroxide compounds and of the hydroperoxide compounds. The peroxide compounds include, for example, acetyl peroxide, benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butylperoxy isobutyrate or caproyl peroxide. In addition to hydrogen peroxide, the hydroperoxides also include organic peroxides, such as cumene hydroperoxide, tert-butyl hydroperoxide, tert-amyl hydroperoxide and the like. The azo compounds include, for example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide], 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) or 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutyroamidine). Azobisisobutyronitrile (AIBN) is particularly preferred. The initiator is normally used in an amount of from 0.02 to 5% by weight and in particular from 0.05 to 3% by weight, based on the amount of the monomers M, it also being possible to use larger amounts, e.g. up to 30% by weight, for example in the case of hydrogen peroxide. The optimum amount of initiator naturally depends on the initiator system used and can be determined by a person skilled in the art in routine experiments.

The initiator can be partially or completely introduced into the reaction vessel. Preferably, the bulk of the initiator, in particular at least 80%, e.g. from 80 to 100%, of the initiator, is added to the polymerization reactor in the course of the polymerization.

The molecular weight of the comb polymers can self-evidently be adjusted by addition of a small amount of regulators, e.g. from 0.01 to 5% by weight, based on the polymerizing monomers M. Suitable regulators are in particular organic thio compounds, e.g. mercaptoalcohols, such as mercaptoethanol, mercaptocarboxylic acids, such as thioglycolic acid or mercaptopropionic acid, or alkyl mercaptans, such as dodecyl mercaptan, and furthermore allyl alcohols and aldehydes.

The comb polymers are manufactured in particular by radical solution polymerization in an organic solvent or solvent mixture. Examples of organic solvents are alcohols, such as, e.g., methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol, dipolar aprotic solvents, e.g. N-alkyllactams, such as N-methylpyrrolidone (NMP) or N-ethylpyrrolidone, furthermore dimethyl sulfoxide (DMSO) or N,N-dialkylamides of aliphatic carboxylic acids, such as N,N-dimethylformamide (DMF) or N,N-dimethylacetamide, or furthermore aromatic, aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons which may be halogenated, such as hexane, chlorobenzene, toluene or benzene, and mixtures thereof. Preferred solvents are isopropanol, methanol, toluene, DMF, NMP, DMSO and hexane. DMF is particularly preferred. Furthermore, the comb polymers can be prepared in a mixture with water of the solvents and solvent mixtures described previously. The proportion of water in these mixtures is, in this connection, preferably less than 50% by volume and in particular less than 10% by volume.

- 15 An additional subject matter of the present invention relates to formulations, which comprise:
- i) at least one of the comb polymers described previously and
  - ii) at least one organic active substance and/or effect substance which exhibits a solubility in water at 25°C/1013 mbar of less than 10 g/l.

In the active substance formulations according to the invention, it has proved to be advantageous for the ratio by weight of active substance and/or effect substance to comb polymer to range from 1:10 to 3:1 and in particular from 1:5 to 2:1. Accordingly, the comb polymer is present in the active substance formulations according to the invention typically in an amount of 0.3 to 10 parts by weight, in particular of 0.5 to 8 parts by weight and especially of 1 to 5 parts by weight, based on 1 part by weight of active substance or effect substance.

- 30 A preferred embodiment of the invention relates to a solid or pasty active substance formulation which comprises at least one active substance and/or effect substance exhibiting a solubility in water at 25°C/1013 mbar of less than 10 g/l and at least one comb polymer according to the invention. The formulation essentially comprises no or only small amounts, i.e. < 10% by weight, of water or organic solvents. These compositions can comprise, as additional constituents, the auxiliaries and additives typical for the respective applicational purpose. The proportion of the auxiliaries and additives will typically not exceed 30% by weight, in particular 20% by weight and especially 10% by weight, based on the total weight of the solid or pasty active



substance formulation. Pasty means in this connection that the mixture is highly viscous, i.e. thick, and exhibits at least a honey-like consistency, the viscosity typically being at least 50 Pa.s, in particular at least 100 Pa.s (according to DIN 53019-2 at 25°C).

5

The proportion of comb polymer in the solid or pasty active substance formulation is typically at least 20% by weight and frequently ranges from 20 to 95% by weight, in particular ranges from 30 to 90% by weight and especially ranges from 40 to 85% by weight, based on the total weight of the formulation. The proportion of active or effect  
10 substance frequently ranges from 5 to 70% by weight, in particular ranges from 10 to 60% by weight and especially ranges from 15 to 50% by weight. The proportion of other constituents, such as water, organic solvents, auxiliaries and additives, will typically not exceed 30% by weight, in particular 20% by weight and especially 10% by weight, based on the total weight of the solid or pasty active substance formulation.

15

An additional embodiment of the formulations according to the invention relates to a liquid formulation. These liquid formulations comprise at least one active or effect substance which is sparingly soluble or insoluble in water, at least one comb polymer according to the invention and a liquid solvent or diluent.

20

In addition to water, suitable solvents or diluents are also organic solvents, in particular those which are miscible with water, and also mixtures of these solvents with water. Examples of water-miscible solvents comprise C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-ketones, such as acetone and methyl ethyl ketone, cyclic ethers, such as dioxane and tetrahydrofuran, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
25 alkanols, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol or tert-butanol, polyols and the mono- and dimethyl ethers thereof, such as glycol, propanediol, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether or glycerol, cyclic carbonates with 3 to 6 carbon atoms, such as ethylene carbonate (= 1,3-dioxolan-2-one), as well as, furthermore,  
30 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-nitriles, such as acetonitrile and propionitrile, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, formamide, acetamide, dimethylacetamide, butyrolactone, 2-pyrrolidone and N-methylpyrrolidone.

35

Water or an aqueous medium which comprises up to 10% by weight, based on the weight of the aqueous medium, of one or more organic water-miscible solvents is preferred diluent. Formulations which comprise water or an aqueous medium as diluent comprise water or an aqueous medium as continuous phase and at least one disperse phase composed essentially of the at least one active substance and/or effect substance and the at least one comb polymer according to the invention. The active or

effect substance and the comb polymer are presumably present in these aqueous active substance formulations in the form of aggregates of active substance or effect substance and the comb polymers according to the invention. This phase comprising active or effect substance accordingly forms a disperse phase which comprises the active substance or the effect substance and the at least one comb polymer according to the invention.

The active substance is present in the continuous aqueous phase in an extremely finely divided form. It is assumed that the active substance forms, in the aqueous phase, aggregates with the comb polymer according to the invention. These aggregates generally exhibit mean particle sizes of less than 1  $\mu\text{m}$ , frequently of less than 500 nm, in particular of less than 400 nm, especially of less than 300 nm and very especially of less than 200 nm.

The proportion of comb polymer in the liquid active substance formulation is typically at least 5% by weight and frequently ranges from 5 to 50% by weight, in particular ranges from 7 to 40% by weight and especially ranges from 10 to 35% by weight, based on the total weight of the formulation. The proportion of active or effect substance frequently ranges from 0.5 to 40% by weight, in particular ranges from 1 to 30% by weight and in particular ranges from 5 to 25% by weight. The proportion of diluent typically ranges from 10 to 94.5% by weight, in particular ranges from 25 to 92% by weight and especially ranges from 30 to 85% by weight. The proportion of other auxiliaries and additives will typically not exceed 10% by weight, in particular 5% by weight, based on the total weight of the liquid active substance formulation.

The active substance formulation according to the invention can be manufactured in different ways. Typically, the manufacture of the active substance or effect substance formulation according to the invention comprises the manufacture or preparation of a homogeneous nonaqueous mixture which comprises the comb polymers according to the invention and at least one active substance and/or effect substance.

According to a first preferred embodiment of the present invention, the process comprises the preparation of a homogeneous nonaqueous mixture comprising at least one comb polymer according to the invention and at least one active substance and/or effect substance. This mixture is, if it comprises no liquid constituents, generally solid or highly viscous or pasty and is described, here and subsequently, as solid or pasty formulation.

For the preparation of the homogeneous nonaqueous mixture, the active substance will

generally be incorporated in a liquid form of the comb polymer, for example in a melt of the comb polymer or, preferably, in a solution of the comb polymer in an organic solvent. The incorporation can also be carried out by extrusion of a mixture of active substance and comb polymer and, if appropriate, solvent. If a solvent is used, the solvent will subsequently be removed to the greatest possible extent and preferably completely, e.g. by distillation (or, in the case of an extrusion, e.g. also by means of a vented extruder), a solid or highly viscous or pasty solution of the active substance in the comb polymer being obtained. Suitable solvents for this are essentially those which are capable of dissolving both the active substance and the comb polymer, for example aliphatic nitriles, such as acetonitrile and propionitrile, N,N-dialkylamides of aliphatic carboxylic acids, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, N-alkyllactams, such as N-methylpyrrolidone, the abovementioned aliphatic and alicyclic ethers, for example tetrahydrofuran, halogenated hydrocarbons, such as dichloromethane or dichloroethane, ethers of aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanols, such as ethyl acetate, butyl acetate, butyl formate, methyl propionate or methyl butyrate, and mixtures of the abovementioned solvents. If appropriate, desired additives and auxiliaries can be incorporated in the composition at this point in a way known per se.

This procedure is also suitable in principle for the preparation of solvent-comprising formulations, it then generally being possible to dispense with removal of the solvent or the solvent if appropriate used for the preparation of the homogeneous mixture being replaced by another organic solvent.

The solid active substance formulations according to the invention can also be prepared by drying a liquid formulation according to the invention, in particular by drying an aqueous active substance formulation. For example, the liquid active substance formulations according to the invention, in particular aqueous active substance formulations but also solutions of the active or effect substance and of the comb polymers in an organic solvent, can be dried to give a redispersible solid material, such as, e.g., powders or granules, i.e., by removal of the aqueous phase or of the organic solvent during the drying, finely divided powders or coarsely divided granules are obtained, depending on the drying conditions, which can be dissolved or dispersed without any problem in water without a significant increase in particle size occurring.

Accordingly, a preferred embodiment of the invention relates to solid active substance formulations which are obtained by drying the aqueous active substance formulations. In this connection, solid materials are concerned which are usually obtained in particle form. Depending on the type of the drying process, powders or granules, e.g., are

obtained.

For the drying, the volatile constituents, i.e. water and/or organic solvents, are removed using conventional methods. Mention may be made in particular of convective drying methods, such as spray drying, spray fluidized-bed drying, flash drying, mill drying, belt drying and mixed forms of these drying methods, contact drying processes, such as drum drying, oven drying, thin-film drying, drying in a paddle dryer or in a rotary dryer, freeze drying and radiation drying. Such processes are familiar to a person skilled in the art, e.g. from C. M. van't Land, "Industrial Drying Equipment", Marcel Decker Inc., 1991; O. Krischer, W. Kast and K. Kröll, "Trocknungstechnik" [Drying Techniques], Vol. 1 to 3, Springer-Verlag, 1978, 1959 and 1989; K. Masters, Spray Drying Handbook, Longman Scientific and Technical; H. Uhlmann/Lothar Mörl, Wirbelschicht/Sprühgranulat [Fluidized-bed/spray granules], Springer-Verlag, 2000. The aqueous active substance formulations are preferably dried at temperatures below the glass transition temperature of the comb polymer and in particular in the range from -20°C to 100°C.

In a second embodiment of the present invention, an aqueous active substance formulation is manufactured by first manufacturing a homogeneous nonaqueous mixture comprising a comb polymer and at least one active substance and/or effect substance and by subsequently dispersing the mixture thus obtained in water or an aqueous medium, for example by applying shear forces, e.g. with stirring or by means of a disperser. With regard to the manufacture of the homogeneous nonaqueous mixture, that which was said previously in connection with the first embodiment for the manufacture of a homogeneous nonaqueous mixture comprising comb polymer and active substance and/or effect substance is analogously valid. Dispersing can be carried out both at temperatures in the region of ambient temperature and at elevated temperature, for example at a temperature ranging from 10 to 80°C and in particular ranging from 20 to 50°C.

In an additional embodiment of the present invention, the manufacture of the aqueous active substance formulation is carried out by incorporating the active substance and/or effect substance in an aqueous solution/dispersion of the comb polymer. For this, the procedure is generally such that the incorporation is carried out at a temperature lying above the melting point of the active or effect substance and preferably at a temperature at which the active or effect substance melt is of low viscosity, i.e. exhibits a viscosity ranging from 1 to 1000 mPa.s (according to DIN 53019-2 at 25°C). The incorporation is preferably carried out while applying strong shear forces, for example in an UltraTurrax.

In another embodiment of the invention, the aqueous active substance formulation is manufactured by a process which comprises the following stages a to c:

- 5 a) manufacturing a solution of active substance and/or effect substance and, if appropriate, comb polymer in an organic solvent exhibiting a lower boiling point than that of water and
- b) mixing the solution of the active substance and/or effect substance with water or with an aqueous solution of the comb polymer and
- 10 c) removing the solvent.

In this connection, it is possible to proceed alternatively so that the solution of the active substance comprises the comb polymer and this solution is mixed with water, or that the solution of the active substance comprises only a part of the comb polymer or no comb polymer and this solution is mixed with an aqueous solution or dispersion of  
15 the comb polymer. Mixing can be carried out in suitable stirred vessels, it being possible for either water or the aqueous solution of the comb polymer to be introduced and the solution of the active or effect substance being added thereto or alternatively the solution of the active or effect substance being introduced and the water or the aqueous solution of the comb polymer being added thereto. Subsequently, the organic  
20 solvent is completely or partially removed, e.g. by distillation, water being added, if appropriate.

In a preferred alternative form of this embodiment, the active substance solution and the water or the aqueous solution of the comb polymer proceed continuously into a  
25 mixing region and the mixture is removed continuously from this, from which mixture the solvent is subsequently completely or partially separated. The mixing region can be organized in any way. In principle, all items of equipment which make possible continuous mixing of liquid streams are suitable for this. Such items of equipment are known, e.g. from Continuous Mixing of Fluids (J.-H. Henzler) in Ullmann's  
30 Encyclopedia, 5th ed. on CD-Rom, Wiley-VCH. The mixing regions can be organized as static or dynamic mixers or hybrids thereof. In particular, jet mixers or comparable mixers with nozzles are also suitable as mixing regions. In a preferred embodiment, the mixing region is the item of equipment or a comparable item of equipment described in the "Handbook of Industrial Crystallization" (A. S. Myerson, 1993, Butterworth-  
35 Heinemann, page 139, ISBN 0-7506-9155-7).

The ratio by volume of active substance solution to water or aqueous solution of the comb polymer according to the invention can be varied over wide ranges and preferably ranges from 10:1 to 1:20 and in particular ranges from 5:1 to 1:10.

Naturally, the solvent should be suitable for dissolving the comb polymer according to the invention and the active substance in the desired ratios of amounts. Suitable solvents can be determined by a person skilled in the art through routine experiments.

- 5 Examples of suitable solvents are C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols, such as ethanol, n-propanol, n-butanol or isobutanol, the abovementioned aliphatic and alicyclic ethers, such as diethyl ether, diisopropyl ether, methyl tert-butyl ether, dioxane or tetrahydrofuran, ketones, such as acetone or methyl ethyl ketone, lactones, such as gamma-butyrolactone, carbonates, such as diethyl carbonate, ethylene carbonate or propylene  
10 carbonate, lactams, such as pyrrolidone, N-methylpyrrolidone, N-ethylpyrrolidone or caprolactam, amides of aliphatic carboxylic acids, such as acetamide, N,N-dimethylacetamide or N,N-dimethylformamide, nitriles, such as acetonitrile and propionitrile, halogenated hydrocarbons, such as dichloromethane or dichloroethane, esters of aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkanols, such as ethyl acetate,  
15 butyl acetate, butyl formate, methyl propionate, methyl butyrate and the like, and mixtures of the abovementioned organic solvents.

- The content of active and/or effect substance can be varied over wide ranges. In particular, the comb polymers make possible the manufacture of "active substance  
20 concentrates" which comprise the active substance in an amount of at least 5% by weight, e.g. in an amount of 5 to 50% by weight and in particular in an amount of 5 to 40% by weight, based on the total weight of the formulation.

- Advantageously, the formulations according to the invention, in particular the aqueous  
25 active substance formulations and the solid or pasty formulations, can be formulated free from solvent or with a low solvent content, i.e. the proportion of volatile organic constituents in the active substance formulations is frequently not more than 10% by weight, in particular not more than 5% by weight and especially not more than 1% by weight, based on the total weight of the formulation. Volatile constituents are, in this  
30 connection, those which exhibit a boiling point of less than 200°C under standard pressure.

- A multitude of different active and effect substances can be formulated in the formulations according to the invention. In particular, the comb polymers according to  
35 the invention are suitable for the formulations of organic active substances, in particular low molecular weight active substances with a molecular weight of not more than 2000 daltons, in particular not more than 1000 daltons, e.g. in the range from 100 to 1000 daltons and especially in the range from 150 to 500 daltons. A particular embodiment of the invention relates to the formulation of active substances for plant protection, i.e.

of herbicides, fungicides, nematocides, acaricides or insecticides, and also active substances which regulate plant growth.

In particular, the active substances used according to the invention are insecticidal  
5 and/or fungicidal active substances.

Examples of fungicidal active substances which can be formulated using the comb polymers according to the invention to give an active substance formulation comprise the following organic compounds:

10

- Strobilurins, such as, for example, azoxystrobin, dimoxystrobin, enestroburin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin, trifloxystrobin, orysastrobin, methyl (2-chloro-5-[1-(3-methylbenzyloxy-imino)ethyl]benzyl)carbamate, methyl (2-chloro-5-[1-(6-methylpyridin-2-ylmethoxyimino)ethyl]benzyl)carbamate, methyl 2-(ortho(2,5-dimethylphenyl-oxymethyl)phenyl)-3-methoxyacrylate;

15

#### Carboxamides

20

- Carboxanilides, such as, for example, benalaxyl, benodanil, boscalid, carboxin, mepronil, fenfuram, fenhexamide, flutolanil, furametpyr, metalaxyl, ofurace, oxadixyl, oxycarboxin, penthiopyrad, thifluzamide, tiadinil, N-(4'-bromobiphenyl-2-yl)-4-difluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxamide, N-(4'-(trifluoromethyl)biphenyl-2-yl)-4-difluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxamide, N-(4'-chloro-3'-fluorobiphenyl-2-yl)-4-difluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxamide, N-(3',4'-dichloro-4-fluorobiphenyl-2-yl)-3-difluoromethyl-1-methylpyrazole-4-carboxamide, N-(3',4'-dichloro-5-fluorobiphenyl-2-yl)-3-difluoromethyl-1-methylpyrazole-4-carboxamide, N-(2-cyanophenyl)-3,4-dichloroisothiazole-5-carboxamide. Suitable carboxanilides are furthermore benalaxyl-M, bixafen, isotianil, kiralaxyl, tecloftalam, 2-amino-4-methylthiazole-5-carboxanilide, 2-chloro-N-(1,1,3-trimethylindan-4-yl)nicotinamide, N-(3',4'-dichloro-5-fluorobiphenyl-2-yl)-3-difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(3',4'-dichloro-5-fluorobiphenyl-2-yl)-3-trifluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-[2-(1,3-dimethylbutyl)phenyl]-5-fluoro-1,3-dimethyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(4'-chloro-3',5-difluorobiphenyl-2-yl)-3-difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(4'-chloro-3',5-difluorobiphenyl-2-yl)-3-trifluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(3',5-difluoro-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(3',5-difluoro-4'-methylbiphenyl-2-yl)-3-trifluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-[2-(bicyclopropyl-2-yl)phenyl]-3-

35

40

difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-[2-(cis-bicyclopropyl-2-yl)phenyl]-3-difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide and N-[2-(trans-bicyclopropyl-2-yl)phenyl]-3-difluoromethyl-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide;

- 5 • carboxylic acid morpholides, such as, for example, dimethomorph, flumorph;
- benzamides, such as, for example, flumetover, fluopicolide (picobenzamid) zoxamide. Also suitable is N-(3-ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxybenzamide;
- other carboxamides, such as, for example, carpropamid, diclocymet,
- 10 mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-chlorophenyl)prop-2-ynyloxy]-3-methoxyphenyl)ethyl)-2-methylsulfonylamino-3-methylbutyramide, N-(2-(4-[3-(4-chlorophenyl)prop-2-ynyloxy]-3-methoxyphenyl)ethyl)-2-ethylsulfonylamino-3-methylbutyramide. Furthermore suitable is oxytetracycline, silthiofam or N-(6-methoxypyridin-3-yl)cyclopropanecarboxamide;

15

#### Azoles

- triazoles, such as, for example, bitertanol, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, enilconazole, epoxiconazole, fenbuconazole,
- 20 flusilazole, fluquinconazole, flutriafol, hexaconazole, imibenconazole, ipconazole, metconazole, myclobutanil, penconazole, propiconazole, prothioconazole, simeconazole, tebuconazole, tetraconazole, triadimenol, triadimefon, triticonazole;
- imidazoles, such as, for example, cyazofamid, imazalil, pefurazoate, prochloraz,
- 25 triflumizole;
- benzimidazoles, such as, for example, benomyl, carbendazim, fuberidazole, thiabendazole; and others, such as ethaboxam, etridiazole, hymexazole;

#### Nitrogen-comprising heterocyclyl compounds

30

- pyridines, such as, for example, fluazinam, pyrifenox, 3-[5-(4-chlorophenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]-pyridine;
- pyrimidines, such as, for example, bupirimate, cyprodinil, ferimzone, fenarimol, mepanipyrim, nuarimol, pyrimethanil;
- 35 • piperazines, such as triforine;
- pyrroles, such as fludioxonil, fenpiclonil;
- morpholines, such as aldimorph, dodemorph, fenpropimorph, tridemorph;
- dicarboximides, such as iprodione, procymidone, vinclozolin;
- others, such as acibenzolar-S-methyl, anilazine, captan, captafol, dazomet,
- 40 diclomezine, fenoxanil, folpet, fenpropidin, famoxadone, fenamidone,



5 othilinone, probenazole, proquinazid, pyroquilon, quinoxifen, tricyclazole, 6-aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidines, for example compounds of the formula (IV) defined below, e.g. 5-chloro-7-(4-methylpiperid-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, 2-butoxy-6-iodo-3-propylchromen-4-one, N,N-dimethyl-3-(3-bromo-6-fluoro-2-methylindol-1-sulfonyl)-[1,2,4]triazole-1-sulfonyl-1-sulfonamide;

#### Carbamates and dithiocarbamates

- 10
- dithiocarbamates, such as ferbam, mancozeb, maneb, metiram, metam, propineb, thiram, zineb, ziram;
  - carbamates, such as diethofencarb, flubenthiavalecarb, iprovalicarb, propamocarb, methyl 3-(4-chlorophenyl)-3-(2-isopropoxycarbonylamino-3-methylbutyrylamino)propionate, 4-fluorophenyl N-(1-(1-(4-
- 15 cyanophenyl)ethylsulfonyl)but-2-yl)carbamate;

#### Other fungicides

- guanidines, such as dodine, iminoctadine, guazatine;
- 20 • antibiotics, such as kasugamycin, polyoxins, streptomycin, validamycin A;
- organometallic compounds, such as fentin salts;
- sulfur-comprising heterocyclyl compounds, such as isoprothiolane, dithianon;
- organophosphorous compounds, such as edifenphos, fosetyl, fosetyl-
- 25 aluminium, iprobenfos, pyrazophos, tolclofos-methyl, phosphorous acid and its salts;
- organochlorine compounds, such as thiophanate-methyl, chlorothalonil, dichlofluanid, tolylfluanid, flusulfamide, phthalide, hexachlorobenzene, pencycuron, quintozone;
- nitrophenyl derivatives, such as binapacryl, dinocap, dinobuton;
- 30 • others, such as, for example, spiroxamine, cyflufenamid, cymoxanil, metrafenon.

Examples of herbicidal active substances which can be formulated using the comb polymers according to the invention to give an active substance formulation comprise:

- 35
- 1,3,4-thiadiazoles, such as buthidazole and cyprazole;
  - amides, such as allidochlor, benzoylprop-ethyl, bromobutide, chlorthiamid, dimepiperate, dimethenamid, diphenamid, etobenzanid, flamprop-methyl, fosamine, isoxaben, metazachlor, monalide, naptalam, pronamide, propanil;

- aminophosphoric acids, such as bilanafos, buminafos, glufosinate-ammonium, glyphosate, sulfosate;
- aminotriazoles, such as amitrole, anilides, such as anilofos, mefenacet;
- anilides, such as anilofos, mefenacet;
- 5     • aryloxyalkanoic acid, such as 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P, fenoprop, fluroxypyr, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamide, naproanilide, triclopyr;
- benzoic acids, such as chloramben, dicamba;
- benzothiadiazinones, such as bentazon;
- 10    • bleachers, such as clomazone, diflufenican, fluorochloridone, flupoxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione;
- carbamates, such as carbetamide, clorbufam, chlorpropham, desmedipham, phenmedipham, vernolate;
- quinolinecarboxylic acids, such as quinclorac, quinmerac;
- 15    • dichloropropionic acids, such as dalapon;
- dihydrobenzofurans, such as ethofumesate;
- dhydrofuran-3-ones, such as flurtamone;
- dinitroanilines, such as benefin, butralin, dinitramine, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, nitratin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin, trifluralin;
- 20    • dinitrophenols, such as bromofenoxim, dinoseb, dinoseb acetate, dinoterb, DNOC, medinoterb acetate;
- diphenyl ethers, such as acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen, difenoxuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen, furyloxyfen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen;
- 25    • dipyridyls, such as cyperquat, difenzoquat metilsulfate, diquat or paraquat dichloride;
- imidazoles, such as isocarbamid;
- imidazolinones, such as imazamethapyr, imazapyr, imazaquin, imazamethabenz-methyl, imazethapyr, imazapic, imazamox;
- 30    • oxadiazoles, such as methazole, oxadiargyl, oxadiazone;
- oxiranes, such as tridiphane;
- phenols, such as bromoxynil, ioxynil;
- phenoxyphenoxypropionic acid esters, such as clodinafop, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxaprop-ethyl, fenoxaprop-P-ethyl, fenthiaprop-ethyl,
- 35    fluazifop-butyl, fluazifop-P-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-P-methyl, isoxapyrifop, propaquizafop, quizalofop-ethyl, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-tefuryl;
- phenylacetic acids, such as chlorfenac;
- phenylpropionic acids, such as chlorphenprop-methyl;

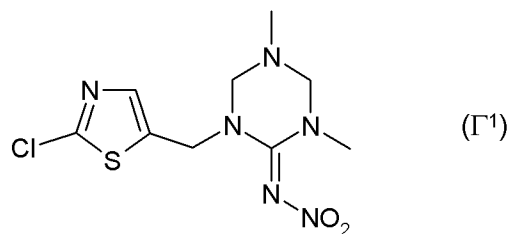
- ppi-active substances, (ppi = preplant incorporated), such as benzofenap, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, flupropacil, pyrazoxyfen, sulfentrazone, thidiazimin;
- pyrazoles, such as nipyraclufen;
- 5     • pyridazines, such as chloridazon, maleic hydrazide, norflurazon, pyridate;
- pyridinecarboxylic acids, such as clopyralid, dithiopyr, picloram, thiazopyr;
- pyrimidyl ethers, such as pyriithiobac acid, pyriithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127;
- sulfonamides, such as flumetsulam, metosulam;
- 10    • triazolecarboxamides, such as triazofenamide;
- uracils, such as bromacil, lenacil, terbacil;
- furthermore benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, bentazon, butamifos, cafenstrole, chlorthal-dimethyl, cinmethylin, dichlobenil, endothall, flurobentrail, mefluidide, perfluidone, piperophos, topramezone and
- 15    prohexadione-calcium;
- sulfonylureas, such as amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-ethyl, chlorsulfuron, cinosulfuron, cyclosulfamuron, ethametsulfuron-methyl, flazasulfuron, halosulfuron-methyl, imazosulfuron, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pyrazosulfuron-
- 20    ethyl, rimsulfuron, sulfometuron-methyl, thifensulfuron-methyl, triasulfuron, tribenuron-methyl, triflusulfuron-methyl, tritosulfuron;
- plant protection active substances of the cyclohexenone type, such as alloxydim, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, sethoxydim and tralkoxydim. Very particularly preferred herbicidal active substances of the cyclohexenone type are: tepraloxym (cf. AGROW, No. 243, 11.3.95, page 21, cycloxydim) and
- 25    2-(1-[2-{4-chlorphenoxy}propyloxyimino]butyl)-3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-one, and of the sulfonylurea type is: N-(((4-methoxy-6-[trifluoromethyl]-1,3,5-triazin-2-yl)amino)carbonyl)-2-
- 30    (trifluoromethyl)benzenesulfonamide.

Examples of insecticides which can be formulated using the comb polymers according to the invention to give an active substance formulation comprise:

- 35     • organo(thio)phosphates, such as acephate, azamethiphos, azinphos-ethyl, azinphos-methyl, cadusafos, chlorethoxyfos, chlorfenvinphos, chlormephos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, coumaphos, cyanophos, demeton-S-methyl, diazinon, dichlorvos/ DDVP, dicrotophos, dimethoate, dimethylvinphos, disulfoton, EPN, ethion, ethoprophos, famphur, fenamiphos, fenitrothion,

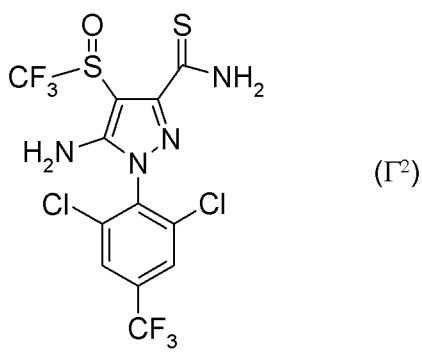
- fenthion, fosthiazate, heptenophos, isoxathion, malathion, mecarbam, methamidophos, methidathion, methyl-parathion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, oxydemeton-methyl, paraoxon, parathion, parathion-methyl, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phorate, phoxim,
- 5 pirimiphos, pirimiphos-methyl, profenofos, propetamphos, prothiofos, pyraclofos, pyridaphenthion, quinalphos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temephos, terbufos, tetrachlorvinphos, thiometon, triazophos, trichlorfon, vamidothion;
- 10
- carbamates, such as alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxycarboxim, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, ethiofencarb, fenobucarb, fenoxycarb, formetanate, furathiocarb, isoprocarb, methiocarb, methomyl, metolcarb, oxamyl, pirimicarb, propoxur, thiodicarb, thiofanox, triazamate, trimethacarb, XMC, xylylcarb;
- 15
- pyrethroids, such as acrinathrin, allethrin, d-cis-trans-allethrin, d-trans-allethrin, bifenthrin, bioallethrin, bioallethrin S-cyclopentenyl, bioresmethrin, cycloprothrin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, gamma-cyhalothrin, cyphenothrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, beta-cypermethrin, theta-
- 20
- cypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, empenthrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, flumethrin, tau-fluvalinate, halfenprox, imiprothrin, permethrin, phenothrin, prallethrin, profluthrin, pyrethrin I and II, resmethrin, RU 15525, silafluofen, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin, transfluthrin, dimefluthrin, ZXI 8901;
- 25
- arthropod growth regulators: a) chitin synthesis inhibitors, e.g. benzoylureas, such as bistrifluron, chlorfluazuron, diflubenzuron, flucycloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, teflubenzuron, triflumuron, buprofezin, diofenolan, hexythiazox, etoxazole, clofentezine; b) ecdysone
- 30
- antagonists, such as chromafenozide, halofenozide, methoxyfenozide, tebufenozide, azadirachtin; c) juvenile hormone mimics, such as pyriproxyfen, hydroprene, kinoprene, methoprene, fenoxycarb; d) lipid biosynthesis inhibitors, such as spirotetramat;
- 35
- nicotine receptor agonists/antagonists: acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam, nicotine, bensultap, cartap hydrochloride, thiocyclam, thiosultap-sodium; the thiazole compound of the formula (I<sup>1</sup>)

31



5

- GABA antagonists, such as acetoprole, chlordane, endosulfan, ethiprole, gamma-HCH (lindane), fipronil, vaniliprole, pyrafluprole, pyriprole, phenylpyrazole compounds of the formula I<sup>2</sup>



10

- macrocyclic lactones, such as abamectin, emamectin, emamectin benzoate, milbemectin, lepimectin, spinosad;

- MET I compounds, such as fenazaquin, fenpyroximate, flufenimer, pyridaben, pyrimidifen, rotenone, tebufenpyrad, tolfenpyrad;

15

- MET I II and III compounds, such as acequinocyl, fluacrypyrim, hydramethylnon;

- uncoupling compounds, such as chlorfenapyr, DNOC;

20

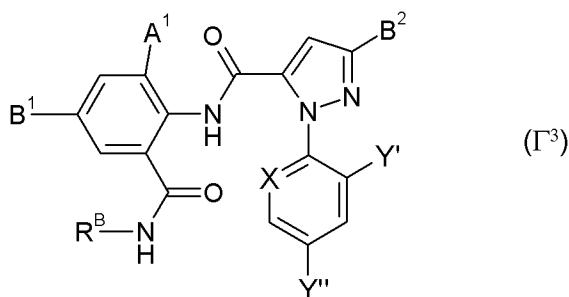
- inhibitors of oxidative phosphorylation, such as azocyclotin, cyhexatin, diafenthiuron, fenbutatin oxide, propargite, tetradifon;

- various oxidase inhibitors, such as piperonyl butoxide;

- sodium channel blockers, such as indoxacarb, metaflumizone;

25

- microbial disruptors, such as *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis*;
- 5      • additional, such as amitraz, benclothiaz, benzoximate, bifenazate, bromopropylate, cartap, chinomethionat, chloropicrin, flonicamid, methyl bromide, pyridalyl, pymetrozine, rynaxypyr, sulfur, potassium antimonyl tartrate, thiocyclam, tribufos, flubendiamide, cyenopyrafen, flupyrazofos, cyflumetofen, amidoflumet, NNI-0101, N-R'-2,2-dihalo-1-R''-cyclopropanecarboxamide 2-(2,6-
- 10      dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-tolyl)hydrazone or N-R'-2,2-di(R''')propionamide 2-(2,6-dichloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-tolyl)hydrazone, in which R' is methyl or ethyl, halo is chlorine or bromine, R'' is hydrogen or methyl and R''' is methyl or ethyl, anthranilamides of the formula  $\Gamma^3$



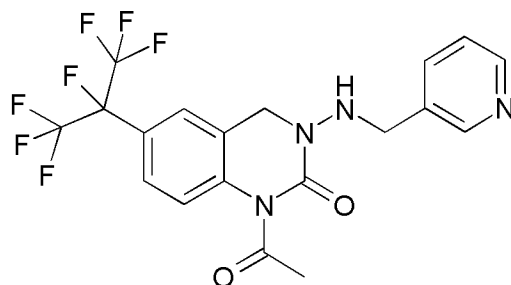
15

in which A<sup>1</sup> is CH<sub>3</sub>, Cl, Br or I, X is C-H, C-Cl, C-F or N, Y' is F, Cl or Br, Y'' is F, Cl or CF<sub>3</sub>, B<sup>1</sup> is hydrogen, Cl, Br, I or CN, B<sup>2</sup> is Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H and R<sup>B</sup> is hydrogen, CH<sub>3</sub> or CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and malononitriles, such as disclosed in JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399 or JP 2004 99597;

20

- malonodinitriles, such as CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>H(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>H, 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-2-(3,3,4,4,4-pentafluorobutyl)malonodinitrile and CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>;
- fluorinated quinazolinones, such as:

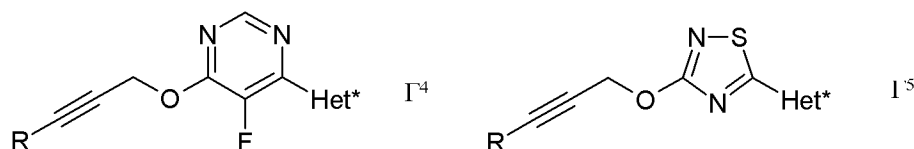
25



1-acetyl-3-[(pyridin-3-ylmethyl)amino]-6-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl)-3,4-dihydro-1H-quinazolin-2-one;

5

- in addition, pyrimidinyl alkynyl ethers of the formula  $\Gamma^4$  or thiadiazolyl alkynyl ethers of the formula  $\Gamma^5$ :



10

in which R is methyl or ethyl and Het\* is 3,3-dimethylpyrrolidin-1-yl, 3-methylpiperidin-1-yl, 3,5-dimethylpiperidin-1-yl, 4-methylpiperidin-1-yl, hexahydroazepin-1-yl, 2,6-dimethylhexahydroazepin-1-yl or 2,6-dimethylmorpholin-4-yl. These compounds are disclosed, for example, in JP 2006 131529.

15

A preferred embodiment of the invention relates to the use of the comb polymers according to the invention for the manufacture of active substance formulations of fungicides which are insoluble or sparingly soluble in water or use of the comb polymers according to the invention for the solubilization in an aqueous medium of fungicides which are insoluble or sparingly soluble in water.

20

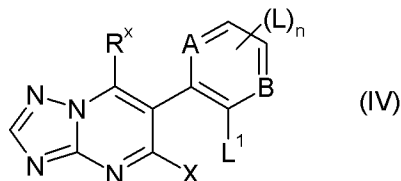
In a preferred embodiment, the formulated active substance is chosen from

25

- strobilurins, e.g. azoxystrobin, dimoxystrobin, fluoxastrobin, kresoxim-methyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxystrobin, pyraclostrobin and trifloxystrobin, especially pyraclostrobin,
- conazole fungicides, in particular prochloraz, cyproconazole, epoxiconazole, fluquinconazole, hexaconazole, metconazole, penconazole, propiconazole,

prothioconazole, tebuconazole and triticonazole, and especially epoxiconazole, metconazole, fluquinconazole or prothioconazole,

- 6-aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidines, in particular from active substances of the general formula (IV) as defined below, and
- 5 - active substances of the general formula IV



- mixtures of these active substances.

In formula IV, the variables have the following meanings:

R<sup>x</sup> is chosen from NR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>, optionally substituted C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkenyl, phenyl or naphthyl, it being possible for the last 4 radicals mentioned to be optionally substituted;

R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> are, independently of one another, chosen from hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-haloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-halocycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-alkadienyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-haloalkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-halocycloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkynyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-haloalkynyl or C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkynyl; or

R<sup>14</sup> together with R<sup>15</sup> and the nitrogen atom to which they are bonded are a five- to eight-membered heterocyclyl which is bonded via N and comprises, if appropriate, 1, 2 or 3 additional heteroatoms from the group consisting of O, N and S as ring member and is optionally substituted;

n is 1, 2, 3 or 4;

A is CH, C-L or N;

B is CH, C-L or N;

L is or are, independently of one another, chosen from halogen, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkoxy and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxycarbonyl;



L<sup>1</sup> is chosen from hydrogen, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl and C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-haloalkyl;

X is chosen from halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-haloalkyl.

5

Particularly preferred examples of compounds of the formula IV are 5-chloro-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, 6-(3,4-dichlorophenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 6-(4-(tert-butyl)phenyl)-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-methyl-6-(3,5,5-trimethylhexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-methyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine-2,7-diamine, 6-ethyl-5-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-ethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-ethyl-6-(3,5,5-trimethylhexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 6-octyl-5-propyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-methoxymethyl-6-octyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 6-octyl-5-trifluoromethyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine, 5-trifluoromethyl-6-(3,5,5-trimethylhexyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ylamine and the agriculturally suitable salts thereof.

20 In an additional embodiment of the active substance formulations according to the invention, these comprise a combination of at least two active substances, in particular of at least two fungicides. Specifically, the active substance combination is a combination of at least one conazole fungicide, especially epoxiconazole, with at least one strobilurin, in particular pyraclostrobin, and, if appropriate, an additional active substance, e.g. fenpropidin; a combination of two different conazole fungicides, especially epoxiconazole with at least one additional conazole fungicide other than epoxiconazole, in particular with a conazole fungicide chosen from prochloraz, cyproconazole, fluquinconazole, hexaconazole, metconazole, penconazole, propiconazole, prothioconazole, tebuconazole and triticonazole and especially 25 metconazole, fluquinconazole and prothioconazole; and a combination of at least one 6-aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, in particular an active substance of the general formula (IV), especially 5-chloro-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine, with at least one other fungicidal active substance, especially with one or more conazole fungicides.

35

An additional preferred embodiment of the invention relates to the use of the comb polymers according to the invention for the manufacture of active substance formulations of insecticides, in particular of arylpyrroles, such as chlorfenapyr, of pyrethroids, such as bifenthrin, cyfluthrin, cycloprothrin, cypermethrin, deltamethrin,

esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin, permethrin, silafluofen, tau-fluvalinate, tefluthrin, tralomethrin, alpha-cypermethrin and zeta-cypermethrin and permethrin, of neonicotinoids and of semicarbazones, such as metaflumizone.

5

A preferred embodiment of the invention accordingly also relates to the use of the comb polymers according to the invention for the stabilization or solubilization of insecticides, in particular of arylpyrroles, of pyrethroids, of neonicotinoids and of metaflumizone, in an aqueous phase.

10

In addition, the comb polymers according to the invention are suitable for the manufacture of active substance formulations, in particular aqueous active substance formulations, of pharmaceutical active substances and prodrugs. These include benzodiazepines, antihypertensives, vitamins, cytostatics, in particular taxol, 15 anesthetics, neuroleptics, antidepressants, antibiotics, antimycotics, fungicides, chemotherapeutics, urologics, thrombocyte aggregation inhibitors, sulfonamides, spasmolytics, hormones, immunoglobulins, sera, thyroid therapeutic agents, psychopharmacological agents, antiparkinsonians and other antihyperkinetic agents, ophthalmics, neuropathy preparations, calcium metabolism regulators, muscle 20 relaxants, narcotics, antilipemics, hepatic therapeutic agents, coronary agents, cardiacs, immunotherapeutics, regulatory peptides and their inhibitors, hypnotics, sedatives, gynecological agents, antigouts, fibrinolytic agents, enzyme preparations and transport proteins, enzyme inhibitors, emetics, circulation-promoting agents, diuretics, diagnostics, corticoids, cholinergics, bile duct therapeutics, antiasthmatics, 25 broncholytics, beta-receptor blockers, calcium antagonists, ACE inhibitors, antiarteriosclerotics, antiinflammatories, anticoagulants, antihypotensives, antihypoglycemics, antihypertensives, antifibrinolytics, antiepileptics, antiemetics, antidotes, antidiabetics, antiarrhythmics, antianemics, antiallergics, anthelmintics, analgesics, analeptics, aldosterone antagonists and slimming agents. Examples of 30 suitable pharmaceutical active substances are in particular the active substances mentioned in paragraphs 0105 to 0131 of US 2003/0157170.

35

Furthermore, the comb polymers according to the invention are suitable for the manufacture of formulations, in particular aqueous formulations of cosmetic active substances, in particular of cosmetic oils and fats, such as peanut oil, jojoba oil, coconut oil, almond oil, olive oil, palm oil, castor oil, soybean oil or wheat germ oil,

essential oils, such as mountain pine oil, lavender oil, rosemary oil, spruce needle oil, pine needle oil, eucalyptus oil, peppermint oil, sage oil, bergamot oil, turpentine oil, Melissa oil, juniper oil, lemon oil, anise oil, cardamom oil, camphor oil, and the like, or for mixtures of these oils.

5

In addition, the comb polymers according to the invention are suitable for the manufacture of formulations, in particular aqueous formulations of food supplements, such as water-insoluble vitamins and provitamins, such as vitamin A, vitamin A acetate, vitamin D, vitamin E, tocopherol derivatives, such as tocopherol acetate, coenzyme Q10 and vitamin K.

10

Accordingly, the comb polymers according to the invention are also suitable for the stabilization of the abovementioned active substances in an aqueous phase.

15 Examples of effect substances which can be formulated as active substance formulation according to the invention are:

Dyes: e.g., the dyes disclosed in DE-A 10245209 and the compounds described, according to the Colour Index, as disperse dyes and as solvent dyes, which are also described as dispersion dyes. A list of suitable dispersion dyes is found, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 4th edition, Vol. 10, pp. 155-165 (see also Vol. 7, p. 585ff - Anthraquinone Dyes; Vol. 8, p. 244ff - Azo Dyes; Vol. 9, p. 313ff - Quinophthalone Dyes). Particular reference is made herewith to this literature reference and to the compounds mentioned therein. Suitable dispersion dyes and solvent dyes according to the invention comprise the most varied categories of dyes with various chromophores, for example anthraquinone dyes, monoazo and disazo dyes, quinophthalone dyes, methine and azamethine dyes, naphthalimide dyes, naphthoquinone dyes and nitro dyes. Examples of suitable dispersion dyes according to the invention are the dispersion dyes of the following Colour Index list: C. I. Disperse Yellow 1 - 228, C. I. Disperse Orange 1 - 148, C. I. Disperse Red 1 - 349, C. I. Disperse Violet 1 - 97, C. I. Disperse Blue 1 - 349, C. I. Disperse Green 1 - 9, C. I. Disperse Brown 1 - 21, C. I. Disperse Black 1 - 36. Examples of suitable solvent dyes according to the invention are the compounds of the following Colour Index list: C. I. Solvent Yellow 2 - 191, C. I. Solvent Orange 1 - 113, C. I. Solvent Red 1 - 248, C. I. Solvent Violet 2 - 61, C. I. Solvent Blue 2 - 143, C. I. Solvent Green 1 - 35, C. I. Solvent Brown 1 - 63, C. I. Solvent Black 3 - 50. Suitable dyes according to the invention are furthermore derivatives of naphthalene, of anthracene, of perylene, of terylene or of quarterylene, and diketopyrrolopyrrole dyes, perinone dyes, coumarin dyes, isoindoline and isoindolinone dyes, porphyrin dyes, and phthalocyanine and naphthalocyanine

20

25

30

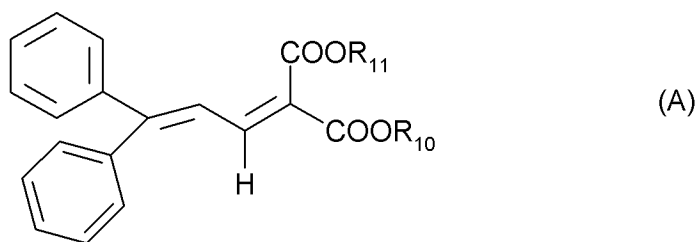
35

dyes; and

UV absorbers: and in particular compounds from the groups a to g mentioned below:

- 5 a) 4,4-diarylbutadienes,  
 b) cinnamates,  
 c) benzotriazoles,  
 d) hydroxybenzophenones,  
 e) diphenylcyanoacrylates,  
 10 f) oxamides,  
 g) 2-phenyl-1,3,5-triazines.

The group a) of 4,4-diarylbutadienes includes, for example, compounds of the formula A.



- 15 The compounds are known from EP-A-916 335. The  $R_{10}$  and/or  $R_{11}$  substituents preferably represent  $C_1$ - $C_8$ -alkyl and  $C_5$ - $C_8$ -cycloalkyl.

- The group b) of the cinnamates includes, for example, 2-isoamyl 4-methoxycinnamate,  
 20 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate, methyl  $\alpha$ -(methoxycarbonyl)cinnamate, methyl  $\alpha$ -  
 cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamate, butyl  $\alpha$ -cyano- $\beta$ -methyl-p-methoxycinnamate  
 and methyl  $\alpha$ -(methoxycarbonyl)-p-methoxycinnamate.

- The group c) of the benzotriazoles includes, for example, 2-(2'-  
 25 hydroxyphenyl)benzotriazoles, such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-  
 (3',5'-di(tert-butyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(5'-(tert-butyl)-2'-  
 hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-  
 tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di(tert-butyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-  
 chlorobenzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-  
 30 chlorobenzotriazole, 2-(3'-(sec-butyl)-5'-(tert-butyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-  
 (2'-hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di(tert-amyl)-2'-  
 hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis( $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-  
 hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-2'-hydroxy-5'-(2-  
 octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-5'-[2-(2-  
 35 ethylhexyloxycarbonyl)ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-  
 2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-

2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-(tert-butyl)-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and 2-(3'-(tert-butyl)-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2,2'-methylenebis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-(benzotriazol-2-yl)phenol], the product of the esterification of 2-[3'-(tert-butyl)-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazole with polyethylene glycol 300,  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$  with  $R = 3'-(tert-butyl)-4'-hydroxy-5'-(2H-benzotriazol-2-yl)phenyl$ , and mixtures thereof.

10

The group d) of the hydroxybenzophenones includes, for example, 2-hydroxybenzophenones, such as 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,4-dihydroxybenzophenone, 2,2',4,4'-tetra-hydroxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-(2-ethylhexyloxy)benzophenone, 2-hydroxy-4-(n-octyloxy)benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone, 2-hydroxy-3-carboxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid and the sodium salt thereof, and 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone-5,5'-disulfonic acid and the sodium salt thereof.

20

The group e) of the diphenylcyanoacrylates includes, for example, ethyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate, which is available, for example, commercially under the name Uvinul® 3035 from BASF AG, Ludwigshafen, 2-ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate, which is available, for example, commercially as Uvinul® 3039 from BASF AG, Ludwigshafen, and 1,3-bis[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]-2,2-bis{[(2'-cyano-3',3'-diphenylacryloyl)oxy]methyl}propane, which is available, for example, commercially under the name Uvinul® 3030 from BASF AG, Ludwigshafen.

25

The group f) of the oxamides includes, for example, 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di(tert-butyl)oxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di(tert-butyl)oxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)-oxamide, 2-ethoxy-5-(tert-butyl)-2'-ethyloxanilide and the mixture thereof with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di(tert-butyl)oxanilide, and also mixtures of ortho- and para-methoxy-disubstituted oxanilides and mixtures of ortho- and para-ethoxy-disubstituted oxanilides.

35

The group g) of the 2-phenyl-1,3,5-triazines includes, for example, 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, such as 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-

40

4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-(butyloxy)propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-(octyloxy)propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-(dodecyloxy)propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazine and 2-(2-hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazine.

The compositions according to the invention can be formulated in solid form or in liquid form. Depending on the embodiment, the compositions according to the invention can also comprise auxiliaries and/or carriers, such as those which are standard in plant protection compositions or in compositions for material protection. The auxiliaries include in particular conventional surface-active substances and other additives and carriers which are standard in plant protection and material protection, it being possible for these to be solid or liquid. The surface-active substances include in particular surfactants, in particular those which have wetting properties. The other auxiliaries (additives) include in particular thickeners, antifoam agents, preservatives, antifreeze agents, stabilizers, anticaking agents, or free-flow aids, and buffers.

Conventional surface-active substances which can be used in principle are anionic, nonionic and amphoteric surfactants, including polymer surfactants, where the molecular weight of these surfactants will typically not exceed a value of 2000 daltons and in particular 1000 daltons (number-average).

The anionic surfactants include, for example, carboxylates, in particular alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of fatty acids, e.g. potassium stearate, which are usually also described as soaps; acyl glutamates; sarcosinates, e.g. sodium lauroyl sarcosinate; taurates; methylcelluloses; alkyl phosphates, in particular mono- and diphosphoric acid alkyl esters; sulfates, in particular alkyl sulfates and alkyl ether sulfates; sulphonates, other alkyl- and alkylarylsulfonates, in particular alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of arylsulfonic acids and alkyl-substituted arylsulfonic acids, alkylbenzenesulfonic acids, such as, for example, lignin- and phenolsulfonic acid, naphthalene- and dibutylnaphthalenesulfonic acids, or dodecylbenzenesulfonates, alkyl naphthalenesulfonates, alkyl methyl ester sulfonates, condensation products of sulfonated naphthalene and derivatives thereof with formaldehyde, condensation products of naphthalenesulfonic acids, phenol- and/or

phenolsulfonic acids with formaldehyde or with formaldehyde and urea, or mono- or dialkylsuccinic acid ester sulfonates; and protein hydrolysates and liginosulfite waste liquors. The abovementioned sulfonic acids are advantageously used in the form of their neutral or, if appropriate, basic salts.

5

The nonionic surfactants include, for example:

- fatty alcohol alkoxylates and oxo alcohol alkoxylates, in particular ethoxylates and propoxylates with degrees of alkoxylation of usually 2 to 100 and in particular 10 3 to 50, e.g. alkoxylates of C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkanols or alk(adi)enols, e.g. of isotridecyl alcohol, lauryl alcohol, oleyl alcohol or stearyl alcohol, and the C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl ethers and C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl esters thereof, e.g. the acetates thereof;
- alkoxylated animal and/or vegetable fats and/or oils, for example corn oil ethoxylates, castor oil ethoxylates or tallow fat ethoxylates,
- 15 - glycerol esters, such as, for example, glycerol monostearate,
- alkylphenol alkoxylates, such as, for example, ethoxylated isooctyl-, octyl- or nonylphenol, or tributylphenol polyoxyethylene ethers,
- fatty amine alkoxylates, fatty acid amide alkoxylates and fatty acid diethanol- amide alkoxylates, in particular the ethoxylates thereof,
- 20 - sugar surfactants, sorbitol esters, such as, for example, sorbitan fatty acid esters (sorbitan monooleate, sorbitan tristearate), polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters, alkylpolyglycosides or N-alkylgluconamides,
- alkyl methyl sulfoxides,
- alkyl dimethylphosphine oxides, such as, for example,
- 25 tetradecyldimethylphosphine oxide.

The amphoteric surfactants include, for example, sulfobetaines, carboxybetaines and alkyl dimethylamine oxides, e.g. tetradecyldimethylamine oxide.

30 Additional surfactants which should be mentioned here by way of example are perfluorinated surfactants, silicone surfactants, phospholipids, such as, for example, lecithin or chemically modified lecithins, or amino acid surfactants, e.g. N-lauroyl glutamate.

35 Unless otherwise specified, the alkyl chains of the abovementioned surfactants are linear or branched radicals with usually 6 to 30 and in particular 8 to 20 carbon atoms.

In one embodiment, the aqueous compositions according to the invention comprise not more than 10% by weight, preferably not more than 5% by weight and in particular not 40 more than 3% by weight, e.g. 0.01 to 5% by weight or 0.1 to 3% by weight, of conventional surface-active substances, each time based on the total amount of active

substance and comb polymer.

However, depending on the use, it may be advantageous for the active substance formulations according to the invention to be formulated with surface-active substances. The proportion of conventional surface-active substance then frequently lies in the range from 0.1 to 60% by weight, in particular in the range from 0.5 to 50% by weight, based on the total amount of active substance and comb polymer, or in the range from 0.1 to 60% by weight, in particular in the range from 0.5 to 50% by weight and especially in the range from 0.5 to 30% by weight, based on the total weight of the formulation formulated.

Even if one advantage of the compositions according to the invention is their low content of volatile organic substances, it may for some applications be desirable for the compositions according to the invention to be mixed with organic solvents, oils and fats, preferably those solvents or oils and fats which are environmentally friendly or biocompatible, e.g. the abovementioned water-miscible solvents or solvents, oils or fats which are immiscible with water or only miscible with water to a very limited extent. These include, e.g.:

- paraffin oils, aromatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbon mixtures, e.g. xylenes, Solvesso 100, 150 or 200, and the like,
- phenols and alkylphenols, e.g. phenol, hydroquinone, nonylphenol, and the like.
- ketones with more than 4 carbon atoms, such as cyclohexanone, isophorone, isopherone, acetophenone or acetophenone,
- alcohols with more than 4 carbon atoms, such as acetylated lanolin alcohol, cetyl alcohol, 1-decanol, 1-heptanol, 1-hexanol, isooctadecanol, isopropyl alcohol, oleyl alcohol or benzyl alcohol,
- carboxylic acid esters, e.g. adipic acid dialkyl esters, such as bis(2-ethylhexyl) adipate, phthalic acid dialkyl esters, such as bis(2-ethylhexyl) phthalate, acetic acid alkyl esters (also branched alkyl groups), such as ethyl acetate and ethyl acetoacetate, stearates, such as butyl stearate or glycerol monostearate, citrates, such as tributyl acetylcitrate, in addition cetyl octanoate, methyl oleate, methyl p-hydroxybenzoate, methyl tetradecanoate, propyl p-hydroxybenzoate, methyl benzoate, or lactic acid esters, such as isopropyl lactate, butyl lactate and 2-ethylhexyl lactate,
- vegetable oils, such as palm oil, rapeseed oil, ricinus oil and derivatives thereof, such as, e.g. oxidized, coconut oil, cod liver oil, corn oil, soybean oil, linseed oil, olive oil, peanut oil, safflower oil, sesame seed oil, grapefruit oil, basil oil, apricot kernel oil, ginger oil, geranium oil, orange oil, rosemary oil, macadamia oil, onion oil, mandarin oil, tall oil or sunflower oil,
- hydrogenated vegetable oils, such as hydrogenated palm oil, hydrogenated



- rapeseed oil or hydrogenated soybean oil,
- animal oils, such as lard oil or fish oils,
- dialkylamides of medium- to long-chain fatty acids, e.g. hallcomides, and
- vegetable oil esters, such as rapeseed oil methyl ester.

5

Suitable thickeners are compounds which bestow a pseudoplastic flow behavior on aqueous compositions, i.e. high viscosity at rest and low viscosity in the agitated state. Mention may be made, in this connection, for example, of polysaccharides, such as xanthan (Kelzan<sup>®</sup> from Kelco; Rhodopol<sup>®</sup> 23 from Rhône-Poulenc; or Veegum<sup>®</sup> from R.T. Vanderbilt), and also inorganic layered minerals, such as Attaclay<sup>®</sup> (Engelhardt), xanthan preferably being used.

10

Silicone emulsions (such as, e.g., Silicone<sup>®</sup> SRE, from Wacker, or Rhodorsil<sup>®</sup> from Rhodia), long-chain alcohols, fatty acids, fluoroorganic compounds and the mixtures thereof, for example, come into consideration as antifoam agents suitable for the dispersions according to the invention.

15

Bactericides can be added for the stabilization of the compositions according to the invention against infection by microorganisms. In this connection, they are typically isothiazolone compounds, e.g. 1,2-benzisothiazolin-3-one, 5-chloro-2-methylisothiazol-3-one, 2-methylisothiazole-3-one or 2-octylisothiazol-3-one, which can be obtained, for example, under the trade names Proxel<sup>®</sup> from Arch Chemical Inc., Acticide<sup>®</sup> RS from Thor Chemie and Kathon<sup>®</sup> MK from Rohm & Haas.

20

Suitable antifreeze agents are organic polyols, e.g. ethylene glycol, propylene glycol or glycerol. These are used in aqueous formulations, usually in amounts of not more than 20% by weight, e.g. 1 to 20% by weight and in particular 2 to 10% by weight, based on the total weight of the aqueous active substance formulation.

25

If appropriate, the active substance formulations according to the invention can, to regulate the pH of the formulation or of the diluted application form, comprise from 1 to 5% by weight of buffer, based on the total amount of the formulation manufactured, the amount and type of the buffer used depending on the chemical properties and the amount of the active substances and of the comb polymer. Examples of buffers are alkali metal salts of weak inorganic or organic acids, such as, e.g., phosphoric acid, boric acid, acetic acid, propionic acid, citric acid, fumaric acid, tartaric acid, oxalic acid and succinic acid.

30

35

Examples of free-flow aids are in particular silica, especially pyrogenic silica and precipitated silica, and also calcium carbonate and magnesium stearate. The amount

40

of free-flow aid is, if present, typically up to 5% by weight, in particular up to 2% by weight, e.g. from 0.1 to 5% by weight or from 0.2 to 2% by weight, based on the total weight of the composition.

- 5 All liquid and solid substances which are used conventionally in formulations for plant protection or material protection, in particular in formulations of fungicides, and which are typically chemically inert are suitable in principle as carriers. Liquid carriers are in particular water and also mixtures of water with organic water-miscible solvents. Solid carriers are, e.g., silicates and aluminosilicates, including bole, loess, clays and
- 10 aluminas, e.g. phyllosilicates and tectosilicates, such as montmorillonite, hectorite, saponite, beidellite, sauconite, bentonite, talc, kaolin, attapulgite, furthermore amorphous silicates and silicas, such as silica gels, kieselguhr, e.g. in the form of diatomaceous earth, precipitated silica, synthetic silicates and aluminosilicates, such as zeolites, furthermore limestone, lime, chalk, dolomite, calcium sulfate, magnesium
- 15 sulfate, magnesium oxide, ground synthetic materials, fertilizers, such as, e.g. ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate or ureas, and plant products, such as cereal meal, tree bark meal, wood meal and nutshell meal, cellulose powders and other solid carriers. Preferably, the solid carriers are soluble or dispersible in water.

20

- Depending on the type of the active substance or effect substance present, the active substance or effect substance formulations according to the invention can be used in a way comparable per se to conventional formulations of the respective active or effect substance. For example, active substance formulations comprising at least one
- 25 insecticidal, acaricidal or nematocidal active substance can be used for the combating of harmful arthropods, e.g. insects or acarids or nematodes. If the active substance formulations according to the invention comprise at least one fungicidal active substance, they can be used for the combating of harmful fungi. If the active substance formulations according to the invention comprise a herbicidal active substance, they
- 30 can be used for the combating of grass weeds and the like.

- Depending on the type of the active substance, the compositions according to the invention are used in particular for the protection of plants from attack by harmful organisms, such as insects, acarids or nematodes, or for protecting from infection by
- 35 phytopathogenic fungi and the like, or in seed treatment or material protection, for example for the protection of lignocellulose materials, such as wood, from attack by harmful insects, such as wood-destroying beetles, termites, ants and the like, or from infection by wood-discoloring or wood-destroying fungi.

Of course, the compositions according to the invention can also be used in cosmetics or in medicine or in industrial applications.

5 The following examples serve to illustrate the invention and are not to be understood as limiting.

Analysis:

10 The glass transition temperature was determined using a DSC apparatus DSC30 from Mettler and a heating rate of 10K/min.

The molecular weights were determined by gel permeation chromatography (Series 1100 apparatus from Agilent) using an RI detector and a 5  $\mu$ m Mixed-D column from PL at 30°C (column temperature). Dimethylformamide comprising 0.5% of lithium  
15 bromide was used as eluent. The flow rate was 1 ml/min. Calibration was carried out using polymethyl methacrylate calibration sets.

#### Manufacture of the comb polymers

20 In manufacturing examples 1 to 6, use was made of an ester of methacrylic acid with a methyl polyethylene glycol (subsequently polyethylene glycol methyl ether methacrylate), the ester having exhibited a molecular weight (number-average) of 1100 daltons. This corresponds on average to approximately 23 ethylene oxide repeat  
25 units in the polyether chain.

Manufacturing examples 1-3

General manufacturing procedure 1:

30 15 ml of dimethylformamide (DMF) per reaction vessel were placed in a AutoPlant A100 synthesis reactor from Chemspeed® and heated to 95°C. The following were metered into this in parallel with stirring and while maintaining the temperature: feed 1, in 180 min, and, starting simultaneously with feed 1, feed 2, in 195 min. After the feeds had finished being run in, postpolymerization was carried out at 95°C for a  
35 further 60 min.

Manufacturing example 1: Comb polymer K1

Feed 1: Mixture consisting of 7.0 g of methyl methacrylate, 3.5 g of n-butyl acrylate and

10.5 g of polyethylene glycol methyl ether methacrylate, dissolved in DMF for 49 ml.

Feed 2: 0.63 g of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 6 ml.

Manufacturing example 2: Comb polymer K2

5

Feed 1: Mixture consisting of 3.5 g of lauryl acrylate, 7.0 g of methyl methacrylate and 10.5 g of polyethylene glycol methyl ether methacrylate, dissolved in DMF for 49 ml.

Feed 2: 0.63 g of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 6 ml.

10 Manufacturing example 3: Comb polymer K3

Feed 1: Mixture consisting of 14.0 g of methyl methacrylate and 7.0 g of polyethylene glycol methyl ether methacrylate, dissolved in DMF for 49 ml.

Feed 2: 0.63 g of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 6 ml.

15

Manufacturing examples 4 to 6

General manufacturing procedure 2:

20 6.72 ml of monomer solution 1 per reaction vessel were treated with 0.21 ml of initiator solution 2 in an Accelerator™ SLT100 synthesis reactor from Chemspeed®. Subsequently, the contents were heated at 95°C for 4 h with shaking, before adding an additional 0.07 ml of initiator solution 2, and the polymerization was brought to completion in 2 h at 95°C.

25

Manufacturing example 4: Comb polymer K4

Monomer solution 1: Mixture consisting of 300 mg of methyl methacrylate, 150 mg of 1-vinyl-2-pyrrolidone and 450 mg of polyethylene glycol methyl ether methacrylate,  
30 dissolved in DMF for 8.64 ml.

Initiator solution 2: 100 mg of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 1.00 ml.

35 Manufacturing example 5: Comb polymer K5

Monomer solution 1: Mixture consisting of 300 mg of methyl methacrylate, 300 mg of N-vinylcaprolactam and 300 mg of polyethylene glycol methyl ether methacrylate, dissolved in DMF for 8.64 ml.

Initiator solution 2: 100 mg of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 1.00 ml.

## 5 Manufacturing example 6: Comb polymer K6

Monomer solution 1: Mixture consisting of 150 mg of acrylic acid, 450 mg of 2-phenoxyethyl acrylate and 300 mg of polyethylene glycol methyl ether methacrylate, dissolved in DMF for 8.64 ml.

10

Initiator solution 2: 100 mg of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile), dissolved in DMF for 1.00 ml.

15 The examples of the comb polymers K7 to K11 compiled in table 1 were obtained using manufacturing procedure 1.

Table 1:

Ex.	Monomer Ma		Monomer Mb		Monomer Mc		M <sub>w</sub>
	Type	Amount	Type	Amount	Type	Amount	
K7	B	50	A	50	-	-	
K8	B	67	A	33	-	-	
K9	C	50	A	33	D	17	
K10	B	50	A	33	D	17	
K11	B	33	A	50	D	17	

The amounts indicated are given in % by weight, based on the total amount of monomers M

20 A Polyethylene glycol monoethyl ether methacrylate  
 B Methyl methacrylate  
 C Butyl acrylate  
 D Acrylic acid

## Manufacture of the active substance formulations according to the invention

25

### General manufacturing procedure for solid active substance formulations

30 The active substance or the active substance mixture (total amount 10 g) was dissolved in a solution of the comb polymer according to the invention (30 g) in DMF (70 g). The solvent was removed under vacuum at a temperature of 80°C, a solid homogeneous substance having been obtained which exhibited no crystalline constituents.

The active substance formulations compiled in table 2 were provided using the general preparation procedure.

5 Table 2:

Example	Active substance 1	Amount	Active substance 2	Amount	Polymer	Amount
Z1	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazole	10	K7	75
Z2	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazole	10	K8	75
Z3	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazole	10	K9	75
Z4	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazole	10	K10	75
Z5	Pyraclostrobin	15	Epoxiconazole	10	K11	75
Z6	Metconazole	25	-	-	K7	75
Z7	Metconazole	25	-	-	K8	75
Z8	Metconazole	25	-	-	K9	75
Z9	Metconazole	25	-	-	K10	75
Z10	Metconazole	25	-	-	K11	75
Z11	Epoxiconazole	25	-	-	K7	75
Z12	Epoxiconazole	25	-	-	K8	75
Z13	Epoxiconazole	25	-	-	K9	75
Z14	Epoxiconazole	25	-	-	K10	75
Z15	Epoxiconazole	25	-	-	K11	75
Z16	Boscalid	25	-	-	K7	75
Z17	Boscalid	25	-	-	K8	75
Z18	Boscalid	25	-	-	K9	75
Z19	Boscalid	25	-	-	K10	75
Z20	Boscalid	25	-	-	K11	75
Z21	Pyraclostrobin	15	Metconazole	10	K7	75
Z22	Pyraclostrobin	15	Metconazole	10	K8	75
Z23	Pyraclostrobin	15	Metconazole	10	K9	75
Z24	Pyraclostrobin	15	Metconazole	10	K10	75
Z25	Pyraclostrobin	15	Metconazole	10	K11	75
Z26	Epoxiconazole	14	Metconazole	11	K7	75
Z27	Epoxiconazole	14	Metconazole	11	K8	75
Z28	Epoxiconazole	14	Metconazole	11	K9	75
Z29	Epoxiconazole	14	Metconazole	11	K10	75
Z30	Epoxiconazole	14	Metconazole	11	K11	75
Z31	CMPTP	25	-	-	K7	75

Example	Active substance 1	Amount	Active substance 2	Amount	Polymer	Amount
Z32	CMPTP	25	-	-	K8	75
Z33	CMPTP	25	-	-	K9	75
Z34	CMPTP	25	-	-	K10	75
Z35	CMPTP	25	-	-	K11	75
Z36	CMPTP	14	Epoxiconazole	11	K7	75
Z37	CMPTP	14	Epoxiconazole	11	K8	75
Z38	CMPTP	14	Epoxiconazole	11	K9	75
Z39	CMPTP	14	Epoxiconazole	11	K10	75
Z40	CMPTP	14	Epoxiconazole	11	K11	75

The amounts indicated are given in % by weight, based on the sum of the amounts of active substance and polymer.

CMPTP 5-chloro-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]triazolo [1,5-a]pyrimidin

5

Optically water-white solutions were obtained on diluting the formulations Z1 to Z40 with water to an active substance concentration of 64 ppm. The mean particle size of all test specimens was accordingly less than 100 nm.

#### 10 Performance trial

Investigation of the fungicidal action

15 The respective active substance formulations were prepared as stock solution with a concentration of active substance of 64 ppm and was subsequently diluted with water to the active substance concentration given below (table 3).

20 Leaves of wheat seedlings of the variety "Kanzler" grown in pots were inoculated with a spore suspension of leaf rust (*Puccinia recondita*). The pots were then placed for 24 hours in a chamber with a high air humidity (90 to 95%) at a temperature of 20 to 22°C. During this time, the spores germinated and the germ tubes penetrated into the mesophyll. On the following day, the infected plants were sprayed to runoff point with an aqueous suspension in the active substance concentration given below. The suspension was manufactured as described above. After the spray coating had dried

25 on, the test plants were cultivated for 7 days in a greenhouse at temperatures between 20 and 22°C and a relative humidity of from 65 to 70%. The extent of the development of rust fungi on the leaves was then determined.

The results of the biological trial are combined in table 3. The results show that the active substance mixture stabilized by the comb polymers exhibits, at low application rates, a better fungicidal activity than commercial products.

5 Table 3:

	Infection [%]	Infection [%]	Infection [%]	Infection [%]	Infection [%]	Infection [%]
Formulation: Application rate [ppm]	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	conv. suspo-emulsion <sup>1)</sup>
63	0	1	0	0	0	3
32	0	7	4	3	3	17
16	6	17	10	20	17	50

1) Formulation of the conventional suspoemulsion:

4.7% by weight of epoxiconazole

12.5% by weight of pyraclostrobin

10 29.2% by weight of aromatic solvents

approx. 12% by weight of fatty alcohol ethoxylate

approx. 4% by weight of phenolsulfonic acid/formaldehyde condensate, sodium salt

Thickener

Biocide

15 in 1 l of aqueous formulation



We claim:

1. A comb polymer which can be obtained by copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers M, which comprises:
  - a) at least one monoethylenically unsaturated monomer Ma chosen from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols and the diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols;
  - b) at least one monoethylenically unsaturated monomer Mb chosen from the esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and the mono- and diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols;

the total amount of the monomers Ma and Mb making up at least 60% by weight of the monomers M constituting the comb polymer.
2. The comb polymer according to claim 1, at least 50% by weight of the repeat units forming the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols exhibiting the formula CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O.
3. The comb polymer according to claim 1 or 2, the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols exhibiting a molecular weight in the range from 200 to 2000.
4. The comb polymer according to any of the preceding claims, the poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ol being a poly-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene glycol mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl ether.
5. The comb polymer according to any of the preceding claims, the at least one monomer Mb being chosen from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols.
6. The comb polymer according to any of the preceding claims, the at least one monomer Mb being chosen from esters of acrylic acid and methacrylic acid with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols.
7. The comb polymer according to any of the preceding claims, the at least one monomer Ma being chosen from esters of acrylic acid and methacrylic acid with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols.

8. The comb polymer according to any of the preceding claims, the at least one monomer Mb making up 10 to 90% by weight, based on the total amount of the monomers M.
9. The comb polymer according to any of the preceding claims, the at least one monomer Ma making up 10 to 90% by weight, based on the total amount of the monomers M.
10. The comb polymer according to any of the preceding claims, the monomers M additionally comprising one or more monomers Mc with a solubility in water of greater than 60 g/l at 20°C.
11. The comb polymer according to claim 10, the monomer Mc being chosen from monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids.
12. The comb polymer according to claim 10 or 11, the monomer Mc making up 5 to 40% by weight, based on the total amount of the monomers M.
13. The comb polymer according to any of the preceding claims, which exhibits a number-average molecular weight ranging from 2000 to 500 000 daltons.
14. A process for the manufacture of a comb polymer according to any of the preceding claims, which comprises the radical copolymerization of the monomers M.
15. The process according to claim 14, copolymerization of the monomers M being carried out according to the method of radical solution polymerization in an organic solvent or solvent mixture.
16. An active substance composition, which comprises
  - i) at least one comb polymer according to any of claims 1 to 13 and
  - ii) at least one organic active substance and/or effect substance which exhibits a solubility in water at 25°C/1013 mbar of less than 10 g/l.
17. The active substance composition according to claim 16, wherein the comb polymer is present in an amount of 0.3 to 10 parts by weight, based on 1 part by weight of active substance or effect substance.
18. The active substance composition according to either of claims 16 and 17 in the

solid form.

19. The active substance composition according to any of claims 16 to 18, the active substance being chosen from fungicidal active substances and insecticidal active substances.
20. The active substance composition according to claim 19, the active substance being chosen from strobilurins, conazole fungicides and the mixtures thereof.
21. The active substance composition according to claim 19, the active substance comprising a mixture of epoxiconazole and at least one additional fungicide from the group consisting of metconazole, fluquinconazole and prothioconazole.
22. The active substance composition according to claim 19, the active substance comprising a mixture of epoxiconazole and at least one additional fungicide from the group of the strobilurins.
23. A process for the manufacture of a composition according to any of claims 16 to 22, which comprises the mixing of the at least one effect substance and/or active substance with a solution or melt of the comb polymer.
24. The use of a comb polymer according to any of claims 1 to 13 in the manufacture of aqueous preparations of active substances and effect substances which exhibit a solubility in water at 25°C/1013 mbar of less than 10 g/l, wherein the active substances/effect substances exhibit particle sizes of less than 500 nm, the comb polymer being used in an amount of 0.3 to 10 parts by weight, based on 1 part by weight of active substance or effect substance.
25. A process for the manufacture of aqueous active substance preparations, which comprises the mixing of an active substance composition according to any of claims 16 to 22 with water.

## Abstract

- The present invention relates to novel comb polymers, to a process for their manufacture and to the use thereof in the stabilization in an aqueous phase of active or effect substances which are insoluble or sparingly soluble in water. The invention furthermore relates to the use of the comb polymers in the manufacture of active substance formulations or active substance preparations of water-insoluble active or effect substances, in particular of active substances for plant protection.
- 10 The comb polymers can be obtained by copolymerization of monoethylenically unsaturated monomers M, the monomers M comprising:
- 15 a) at least one monoethylenically unsaturated monomer Ma chosen from esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols and the diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkanols, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-cycloalkanols, phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols or phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanols; and
  - 20 b) at least one monoethylenically unsaturated monomer Mb chosen from the esters of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-monocarboxylic acids and the mono- and diesters of monoethylenically unsaturated C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-dicarboxylic acids with poly(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylene ether)ols;
- 25 and the total amount of the monomers Ma and Mb making up at least 60% by weight of the monomers M constituting the comb polymer.